

1-FC
Ambiental
328



LIXIVIACIÓN DE ELEMENTOS INORGÁNICOS DESDE MATERIAL
PARTICULADO ATMOSFÉRICO UTILIZANDO AGUA SUBCRÍTICA
ACIDULADA EN RÉGIMEN CONTINUO

Seminario de Título entregado a la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al Título de
QUÍMICO AMBIENTAL

Juan José Morales Riffo

Director de Seminario de Título: Dr. Pablo Richter Duk

Diciembre, 2003



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

INFORME DE APROBACIÓN
SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por el alumno

Juan José Morales Riffo

ha sido aprobado por la comisión de Evaluación del Seminario de Título como requisito para optar al título de Químico Ambiental

Director de Seminario de Título:

Dr. Pablo Richter

Firma



Comisión de Evaluación:

Dra. María Angélica Rubio



M.Cs. Víctor Vargas



Esto es fruto de nuestro esfuerzo.

Con amor y cariño,

para ustedes...Papá y Mamá.

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos a la fundación Centro Nacional del Medio Ambiente por facilitarme las instalaciones y el apoyo técnico para poder realizar con éxito mi memoria de título. De manera individual, al director de mi memoria, Dr. Pablo Richter, por su compromiso y apoyo, y sobretodo, por su paciencia a lo largo de este trabajo.

A mi amigo Rodrigo Seguel y a los profesionales Jessica Narváez, Rodrigo Carrasco, María Rosa González, Betsabet Sepúlveda, Raúl y Wilson; por su valiosa, generosa y desinteresada ayuda en CENMA.

A todos mis amigos de la carrera de Química Ambiental, y en especial, a aquellos pertenecientes al mítico equipo de fútbol de los diablos rojos de Ula-Ula United: Álvaro, Claudio, Marcelo, Osvaldo, Pablo, Pedro, Rafa, Ruiz y Vicente. Cuantas alegrías y decepciones nos dio este equipo, y a pesar de que ya no estamos juntos, este grupo perdurará en el tiempo cada vez que se realice una nueva convocatoria.

A mi abuelo, el tío Gemo, Sole y Nano; y a toda mi gente de Loncoche, quienes realmente son mi familia. También a ustedes, Rosario y Alberto, muchas gracias.

Y principalmente, a mi padre y mi madre, quienes fueron los gestores de mi sueño. Les estaré eternamente agradecido por haberme guiado y apoyado por el camino del conocimiento, y también, el de haber confiado en mí de manera incondicional, los amo.

Por último, quiero agradecer de manera muy especial a una personita que llegó a iluminar mi vida, mi Paulita, tú te transformaste en sinónimo de alegría y encanto durante todo este tiempo de intenso trabajo, y espero, con gran esperanza, que tu incandescencia no se apague y me siga encandilando por mucho, mucho tiempo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
Dedicatoria.....	ii
Agradecimientos.....	iii
Lista de abreviaturas.....	ix
Simbología.....	x
Resumen.....	xi
Abstract.....	xii
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 Breve reseña sobre propiedades y características de la molécula de agua.....	6
a) Acción disolvente.....	8
b) Elevada fuerza de cohesión.....	8
c) Elevada fuerza de adhesión.....	8
d) Gran calor específico.....	8
e) Elevado calor de vaporización.....	9
2.1.1 El agua como disolvente.....	10
2.2 Agua Supercrítica y Subcrítica.....	14
2.2.1 Definición de fluido supercrítico.....	14
2.2.1.1 Propiedades de fluidos supercríticos.....	15
a) Densidad.....	15
b) Difusividad.....	15
c) Viscosidad.....	15
d) Tensión superficial.....	16
e) Constante dieléctrica.....	16
2.2.1.2 Algunos fluidos supercríticos comunes.....	18
2.2.1.3 Diferencias entre agua supercrítica y subcrítica.....	19
2.2.2 Agua subcrítica como fluido de extracción.....	21
2.2.2.1 Equipos usados en fluidos subcríticos.....	23
2.2.2.2 Problemas relacionados con SWE.....	23

2.2.2.3	Parámetros que afectan a SWE.....	25
a)	Temperatura y presión.....	25
b)	Tiempo de extracción, caudal de fluido y celda de extracción.....	26
c)	Muestra y analitos a ser extraídos.....	27
3	MATERIALES Y MÉTODOS.....	28
3.1	Materiales utilizados.....	28
3.2	Equipos.....	29
3.3	Reactivos.....	29
3.4	Muestra (filtros MP ₁₀).....	30
3.4.1	Descripción y selección.....	30
3.5	Procedimiento.....	31
3.5.1	Preparación de soluciones.....	31
3.5.1.1	Soluciones estándar.....	31
3.5.1.2	Soluciones lixiviantes.....	31
3.5.2	Tratamiento y corte de los filtros.....	32
3.5.3	Proceso de lixiviación.....	32
3.5.3.1	Descripción del sistema de lixiviación.....	32
3.5.4	Optimización de variables.....	33
3.5.4.1	Selección de la naturaleza y concentración de ácido.....	34
3.5.4.2	Temperatura de extracción.....	34
3.5.4.3	Tiempo de extracción.....	35
3.5.4.4	Caudal de agua acidulada.....	35
3.5.4.5	Validación de la metodología.....	36
3.6	Sistema de digestión por microondas.....	36
3.6.1	Condiciones de trabajo.....	36
3.6.2	Reactivos utilizados por muestra.....	37
3.7	Aplicación de la metodología a muestras reales.....	37
3.7.1	Tratamiento de las muestras reales.....	38
3.8	Determinación por ICP-OES.....	39
3.8.1	Curva de calibración y control de calidad.....	39

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
4.1 Optimización de variables.....	41
4.1.1 Selección de la naturaleza y concentración de ácido.....	41
4.1.1.1 Efecto de pH en la eficiencia de lixiviación.....	43
4.1.2 Efecto de la temperatura de extracción.....	43
4.1.3 Efecto del tiempo de extracción.....	48
4.1.3.1 Tiempo de extracción estático.....	48
4.1.3.2 Tiempo de extracción dinámico.....	53
4.1.4 Caudal de agua acidulada.....	55
4.2 Ventajas y desventajas del sistema propuesto.....	57
4.3 Validación de la metodología.....	58
4.3.1 Análisis con material certificado NIES.....	60
4.4 Aplicación de la metodología a muestras reales.....	62
5 CONCLUSIONES.....	67
6 BIBLIOGRAFÍA.....	72
ANEXO A. Características y propiedades de los elementos inorgánicos tratados. 76	
a) Aluminio (Al).....	76
b) Antimonio (Sb).....	76
c) Arsénico (As).....	77
d) Bario (Ba).....	78
e) Boro (B).....	79
f) Cadmio (Cd).....	79
g) Cobre (Cu).....	80
h) Hierro (Fe).....	81
i) Magnesio (Mg).....	81
j) Manganeso (Mn).....	82
k) Molibdeno (Mo).....	82
l) Plomo (Pb).....	83
m) Selenio (Se).....	84
n) Zinc (Zn).....	85

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Algunas propiedades del agua en función de la temperatura.....	9
Tabla 2. Constante dieléctrica y momento dipolar de algunos solventes comunes a 25 °C.....	11
Tabla 3. Comparación de las propiedades físicas y mecánicas entre los estados líquido, gaseoso y supercrítico.....	16
Tabla 4. Algunas sustancias utilizadas como SFCs y sus temperaturas y presiones críticas, masas moleculares, permitividades relativas y momentos dipolares.....	18
Tabla 5. Ventajas y desventajas del agua subcrítica y supercrítica.....	20
Tabla 6. Variables experimentales que afectan la eficiencia del sistema SWE.....	25
Tabla 7. Condiciones de trabajo del ICP.....	39
Tabla 8. Selección de la longitud de onda para la determinación de los analitos por el ICP.....	40
Tabla 9. Efecto de la naturaleza y concentración de cada ácido sobre el proceso de lixiviación.....	41
Tabla 10. Propiedades analíticas método de lixiviación con agua subcrítica acidulada.....	59
Tabla 11. Valores analíticos para NIES y para el método con agua subcrítica acidulada.....	60
Tabla 12. Concentración de los elementos analizados por el método propuesto y los entregados por SESMA para la estación de Cerrillos del mes de Julio período 1997-2000.....	62
Tabla 13. Concentración elementos no considerados por SESMA en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	66

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 Ángulo de enlace de la molécula de agua.....	6
Figura 2 Distribución de cargas del H ₂ O.....	6
Figura 3 Estructura tridimensional del hielo.....	7
Figura 4 Permitividad relativa del agua en función de la temperatura.....	13
Figura 5 Diagrama de fases del agua en función de la presión y de la temperatura.....	14
Figura 6 Propiedades básicas de un fluido supercrítico y sus relaciones.....	17
Figura 7 Sistema usado para la extracción con agua subcrítica acidulada para muestras de material particulado MP ₁₀	32
Figura 8 Eficiencia lixiviante de HNO ₃ , HCl y H ₂ SO ₄ a una concentración de 10 ⁻¹ N.....	42
Figura 9 Eficiencia lixiviante del agua a pH = 6 y de HNO ₃ a pH = 1, 2 y 3.....	42
Figura 10 Efecto de la temperatura en el proceso de lixiviación a 25, 50, 100 y 150 °C.....	45
Figura 11 Efecto del tiempo estático en el proceso de lixiviación a 0, 1 5, 10 y 15 min; para Aluminio, Cobre, Hierro y Bario.....	50
Figura 12 Efecto del tiempo estático en el proceso de lixiviación a 0, 1 5, 10 y 15 min; para Arsénico, Selenio, Plomo y Zinc.....	51
Figura 13 Efecto del tiempo estático en el proceso de lixiviación a 0, 1 5, 10 y 15 min; para Cadmio, Manganeso y Boro.....	52
Figura 14 Efecto del tiempo dinámico sobre la eficiencia del proceso de lixiviación a 15 y 30 min.....	53
Figura 15 Efecto del caudal en el proceso de lixiviación a 1, 2 y 3 mL/min.....	56
Figura 16 Lixiviación de elementos desde material certificado NIES, 1987.....	61
Figura 17 Concentraciones de elementos inorgánicos desde filtros MP ₁₀ de la estación de Cerrillos del mes de Julio, período 1997-2000.....	63
Figura 18 Concentración de Al, B, Ba, Fe, Mo, Se y V en MP ₁₀ de la estación de Cerrillos del mes de Julio, período 1997-2000.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS

- ASE: Extracción con solvente acelerado.
- CENMA: Centro Nacional del Medio Ambiente.
- ICP-OES: Espectroscopia de emisión óptica acoplado con plasma inducido.
- I.D.: Diámetro interno.
- IUPAC: Unión Internacional de Química Teórica y Aplicada.
- HPLC: Cromatografía líquida de alta resolución.
- LLE: Extracción líquido-líquido.
- MP₁₀: Material particulado de diámetro inferior a 10 micrones.
- PTS: Partículas totales en suspensión.
- NIES: Instituto nacional de estudios medioambientales de EE.UU.
- O.D.: Diámetro externo.
- OMS: Organización mundial de la salud.
- OSHA: Administración de Salud y Seguridad Ocupacional de Estados Unidos.
- PAHs: Hidrocarburos policíclicos aromáticos.
- PCBs: Bifenilos policlorados.
- PCDDs: Dioxinas
- PCDFs: Furanos
- PEEK: Poli-éter-eter-cetona.
- PHWE: Agua caliente presurizada.
- PPDA: Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica para Santiago.
- psi.: Parámetro de presión (1 psi= 6894,76 Pa)
- SCF: Fluidos supercríticos.
- SCWE: Extracción con agua supercrítica.
- SESMA: Servicio de salud metropolitano del ambiente.
- SPME: Microextracción de fase sólida.
- SW: Agua subcrítica.
- SWE: Extracción con agua subcrítica.
- U.S.-EPA: Agencia de protección ambiental de Estados Unidos.

SIMBOLOGÍA

Å: Amstrong (10^{-8} m)

Cp: Calor específico (J/Kg J)

Kw: Constante de disociación del agua = $1,0 \times 10^{-14}$

D: Coeficiente de difusión ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

σ : Densidad (Kg m^{-3})

λ : Longitud de onda (m)

M: Masa molecular (g mol^{-1})

μ : Momento dipolar eléctrico (C m, 1 unidad Debye D = $3.33564 * 10^{-30}$ C m)

δ : Parámetro de solubilidad (unidad Hildebrand H, 1 H = $1 (\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$, 1 cal = 4.19 J)

ϵ_r : Permitividad relativa (= constante dieléctrica)

α : Polarisabilidad ($\text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$)

P: Presión (bar, 1 bar = 100,000 Pa)

P_c : Presión crítica

T: Temperatura ($^{\circ}\text{C}$, $0^{\circ}\text{C} = 273.15 \text{ K}$)

T_c : Temperatura crítica

γ : Tensión superficial (N m^{-1})

η : Viscosidad (Pa S)

RESUMEN

Uno de los principales problemas de contaminación atmosférica que la ciudad de Santiago, es el MP_{10} y PTS. Este material particulado que está relacionado con una serie de especies orgánicas e inorgánicas, puede afectar la salud de las personas, siendo relevante la necesidad de caracterizar y determinar estas matrices. Además, las técnicas convencionales usadas para la lixiviación de elementos desde matrices sólidas, son lentos y de carácter agresivo, pues emplean gran cantidad de solventes y/o ácidos fuertes. En este contexto, el desarrollo de técnicas analíticas alternativas, que sean eficientes, rápidas, de bajo costo y ambientalmente aceptables, es imperativo.

El agua no ha sido explotada desde un punto de vista analítico como fluido de extracción, ya que en condiciones normales es extremadamente polar. Sin embargo, su constante dieléctrica es dependiente de la temperatura, y puede ser disminuida considerablemente en condiciones subcríticas, transformándose en un solvente efectivo para la extracción de elementos inorgánicos enlazados a matrices orgánicas en muestras sólidas. Además, si el agua es acidificada, aumenta su difusividad, favoreciendo las interacciones que permiten liberar al analito desde la matriz sólida.

En este trabajo, la eficiencia del agua condiciones subcríticas acidulada con HNO_3 0,1 N, ha sido evaluada para la extracción de los siguientes elementos inorgánicos: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, V y Zn. Un horno de aluminio construido en el laboratorio, con temperatura controlada, fue utilizado para realizar el proceso de lixiviación. Todo el material usado en la extracción fue hecho de PEEK (poli-eter-eter cetona), para evitar la contaminación de las muestras. Las siguientes variables fueron optimizadas (manteniendo una presión sobre los 1000 psi, usando una bomba HPLC): naturaleza y concentración de ácido, temperatura de extracción, tiempo de extracción estático y dinámico, y caudal de agua acidulada. Después del proceso de extracción, los analitos fueron determinados por ICP-OES. Los resultados indican que bajo las variables optimizadas los analitos son extraídos cuantitativamente en 45 minutos. Fue observado que la incorporación del tiempo estático es fundamental para la reproducibilidad del método. Si el tiempo de extracción dinámico se disminuye a 15 minutos, puede ser utilizado como metodología screening, obteniendo recuperaciones entre 51-100%, dependiendo de la naturaleza del elemento.

ABSTRACT

One of the main problems associated to atmospheric contamination in Santiago de Chile City, is the air particulate matter PM10 and TSP. The evidence that this breathable material contains a series of organic and inorganic species that can affect the health of people, it becomes necessary to characterize these matrices. Additionally, the conventional techniques used for the leaching of pollutants from solid matrices are relatively slow and aggressive for the environment, because they require high amounts of organic solvents or acids. In this context, the development of efficient, rapid, and environmentally acceptable alternative analytical sample preparation techniques is imperative.

The use of water as extraction fluid has been little exploited from an analytical point of view, since at normal conditions it is extremely polar. However, its dielectric constant is strongly dependent of the temperature, and it can be diminished under subcritical conditions, becoming an effective solvent for the extraction of inorganic elements bonded to organic solid matrices. In addition, if the water is acidified, the increasing diffusivity in subcritical conditions should favor the interactions that allow releasing the inorganic species from the solid matrices.

In this work, the efficiency of the acidified subcritical water (HNO₃ 0,1 N) has been checked as extraction fluid for the following inorganic elements from PM10 samples: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, V y Zn. A home-made aluminum oven with controlled temperature was used to carry out the leaching process with subcritical acidic water. All material used in the extraction process was made of PEEK (polyetherether ketone), in order to avoid contamination of samples. The following variables were optimized (the pressure was maintained on 1000 psi, by using a HPLC pump): nature and concentration of the acid, the extraction temperature, the time of static extraction, the flow of acidic water and the time of dynamic extraction. After the extraction process, the analytes were determined directly by ICP-OES. The results indicate that under the optimized conditions the analytes are extracted quantitatively in 45 min. It was observed that the incorporation of the static mode is mandatory in order to obtain reproducibility. If the dynamic extraction time is decreased to 15 minutes the method can be used as screening with recoveries between 51 to 100%, depending on the nature of the element.

1 INTRODUCCIÓN

El medio ambiente y su contaminación han sido una causa de preocupación constante que ha ido en aumento en los últimos años. Compuestos orgánicos e inorgánicos peligrosos que se originan a partir de la actividad humana y que están formando parte de la vida cotidiana, están causando conciencia sobre la necesidad de generar metodologías que puedan servir para la mitigación, remoción y/o eliminación de estos contaminantes. Variadas determinaciones analíticas se han ido desarrollando para el tratamiento de matrices aéreas, suelo y aguas contaminadas. Sin embargo, encontrar técnicas que al mismo tiempo sean eficientes, económicas, seguras, prácticas y medioambientalmente aceptables no ha sido una tarea fácil (Kronholm, 2002).

El avance notable que se ha desarrollado en el campo de la instrumentación analítica por efecto de la evolución de la tecnología durante las últimas décadas, no ha sido proporcional en comparación con el desarrollo de las etapas de preparación de muestras que ha sido muchísimo más lento (Richter y col., 2003). Por ejemplo, el principio de operación de los sistemas de lixiviación Soxhlet y los aparatos utilizados en esta técnica que han sido diseñados desde hace más de 100 años, aun se constituye en la base de la mayoría de los métodos estándares de lixiviación de analitos orgánicos en matrices sólidas, a pesar de la alta toxicidad de los solventes utilizados y de la lentitud del proceso. Específicamente en el área medio ambiental, los análisis tradicionales de muestras aéreas, líquidas y sólidas que involucran determinaciones, ya sea de contaminantes orgánicos e inorgánicos, tienen largas y complicadas operaciones de preparación de la muestra.

Como consecuencia, dan lugar a una baja frecuencia de análisis. Por otra parte, las metodologías tradicionales de preparación de muestras utilizan grandes cantidades de ácidos concentrados y/o solventes orgánicos de elevada toxicidad, que por una parte contaminan el medioambiente, y por otra, son perjudiciales para la salud de los analistas expuestos. En este plano, el desarrollo de nuevas metodologías de preparación de muestras que sean eficientes, rápidas y más limpias que las tradicionales; se ha transformado en una importante tendencia en la química analítica moderna, de manera de poder responder con la rapidez que muchas veces requiere una decisión oportuna, y desde la perspectiva ambiental y de la salud, reducir o eliminar el uso de solventes y ácidos concentrados en los procesos analíticos.

Las técnicas de extracción basadas en el uso de Soxhlet, asistida por sonicación o por microondas, entre otras, se han aplicado a menudo a matrices medioambientales como suelos, sedimentos y aire (material particulado). Estas técnicas de lixiviación, que utilizan solventes orgánicos y/o ácidos, pueden reemplazarse hoy día por tecnologías que han reducido el uso de solventes e incluso no utilizan ningún solvente orgánico. Por ejemplo, en este contexto, recientemente se han descrito tecnologías como la microextracción de fase sólida (SPME), la extracción con fluidos supercríticos (SFE) y la extracción con solvente acelerado (ASE). La extracción con agua sobrecalentada presurizada (PHWE) o conocida también con el nombre de agua subcrítica (SWE), es una técnica relativamente nueva. Al igual que en la extracción con fluidos supercríticos, el SWE se basa en los cambios de las propiedades físico-químicas del agua cuando es sometida a elevada temperatura y alta presión (rango de temperatura entre 100-374 °C y presiones sobre los 1000 psi).

La fuerte dependencia de la constante dieléctrica (ϵ_r) del agua con el aumento de la temperatura (a 300°C, ϵ_r disminuye desde 80 hasta 27-29, valores muy cercanos que corresponden al del metanol), además de la disminución de la viscosidad y tensión superficial, y el aumento de la difusividad; hace que el agua se transforme en un solvente efectivo para lixiviar compuestos orgánicos e inorgánicos que tengan un amplio espectro de polaridades, al favorecer las interacciones que permiten liberar el analito desde la matriz sólida. Además, el agua no exhibe problemas de toxicidad como los solventes orgánicos y sus propiedades subcríticas se pueden alcanzar fácilmente con equipos de bajo costo. Con SWE, pueden lograrse a menudo recuperaciones bastante buenas para compuestos orgánicos, tales como pesticidas y PAHs (Richter y col., 2002), PCBs (Hartonen y col. 2000), fenoles (Hawthorne y col., 1994); etc; ya que la selectividad del método, para compuestos que poseen diferente polaridades, puede ajustarse a través de las variaciones de la temperatura y la presión.

Por otro lado, para la química analítica, fuera de desarrollar metodologías que puedan ser un aporte para solucionar los problemas medioambientales, es de gran importancia también mejorar la eficiencia y fiabilidad de sus métodos, reduciendo, además, el tiempo de los análisis sin perder la calidad analítica. En este concepto de calidad, que se asocia principalmente al hecho de alcanzar el nivel máximo de las características analíticas para un método, los términos representatividad del muestreo, exactitud de los resultados, selectividad, precisión y sensibilidad del proceso analítico, representan una aproximación metrológica de la calidad.

Sin embargo, este concepto no solo se relaciona con un alto nivel de características analíticas obtenidos en un laboratorio, sino que, además, se relaciona con los términos de rapidez e información oportuna, sobre todo, si es aplicado al campo medioambiental, donde periódicamente ocurren situaciones de emergencia, en las cuales se requiere de información rápida y acertada para poder generar una toma de decisión lo más apropiada y oportuna posible (Richter y col., 2003).

Tomando en consideración lo expuesto anteriormente, este proyecto se enfocará en la utilización del agua como solvente en condiciones subcríticas. Debido a que gran parte de los estudios que se han realizados con esta técnica han correspondido a la extracción de compuestos orgánicos (por ejemplo, PAHs, PCBs y pesticidas), y aún cuando ha sido posible recabar buena información sobre la eficiencia de esta técnica, es necesario destacar que no ocurre lo mismo cuando se trata de extracciones de compuestos inorgánicos, pues la información acumulada en comparación a la de compuestos orgánicos aún es menor, existiendo sólo algunas referencias de investigadores como Fernández-Pérez, Luque de Castro y Hawthorne. Por tal motivo se ha decidido trabajar en la extracción de elementos inorgánicos, desde una matriz aérea de material particulado MP₁₀. Este material particulado se colecta de filtros MP₁₀ (material particulado respirable) instalados en diferentes localidades, rurales altamente afectadas por la actividad industrial, y principalmente en la ciudad de Santiago, región que fue declarada zona saturada respecto del MP₁₀ y PTS (SESMA, 2002).

Ante la evidencia de que este material particulado respirable está estrechamente relacionado con una serie de especies y compuestos orgánicos e inorgánicos, se hace muy relevante la necesidad de caracterizar y determinar estas matrices, sobretodo en episodios críticos de contaminación, donde la salud de los habitantes se puede ver seriamente afectada.

Los objetivos de este estudio se centraron en desarrollar un método rápido, limpio y eficiente, para la lixiviación de elementos inorgánicos (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, V y Zn); desde material particulado respirable MP_{10} , basado en la lixiviación desde las partículas sólidas con agua subcrítica. Para inducir a una oxidación más acelerada de la materia orgánica y poder extraer en mayor proporción los elementos enlazados a la matriz sólida, se adicionó al agua una solución diluida de ácido cuya naturaleza y concentración fue determinada. La optimización de la temperatura de extracción, tiempos de extracción dinámico y estático, así como el flujo de agua subcrítica también fueron estudiados. Los resultados obtenidos fueron comparados con el método oficial EPA (US-EPA, 1999), denominado digestión ácida asistida por microondas. Con la metodología optimizada, se llevó a cabo una determinación de los contenidos metálicos en PM_{10} en la ciudad de Santiago.

A lo largo de este trabajo, los términos “lixiviación” y “extracción” se utilizan como conceptos análogos para describir la separación de una especie desde una matriz, indistintamente si se trata de una separación de tipo sólido-líquido o líquido-líquido.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Breve reseña sobre propiedades y características de la molécula de agua

La molécula de agua (H_2O) está compuesta por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno unidos por dos enlaces covalentes. Posee una disposición espacial de tipo tetraédrica debido a los orbitales sp^3 del oxígeno. Mediante análisis espectroscópico y de rayos X se ha determinado que el ángulo de enlace entre el hidrógeno y el oxígeno es de $104,5^\circ$ (figura 1), y la distancia media entre los átomos de hidrógeno y oxígeno es de $0,965 \text{ \AA}$ (Chang, 1999).

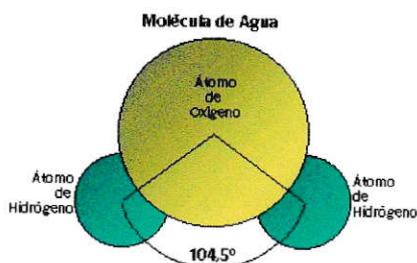


Figura 1 Ángulo de enlace de la molécula de agua.

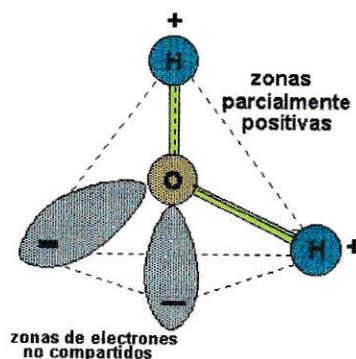


Figura 2 Distribución de cargas del H_2O .

La molécula de agua aunque tiene una carga total neutra, presenta una distribución asimétrica de sus electrones, lo que la convierte en una molécula polar. Alrededor del oxígeno se concentra una densidad de carga negativa, mientras que los núcleos de hidrógeno quedan desprovistos parcialmente de sus electrones y manifiestan, por tanto, una densidad de carga positiva (figura 2). Por eso en la práctica, la molécula de agua se comporta como un dipolo.

De esta manera se establecen interacciones dipolo-dipolo entre las propias moléculas de agua formándose los puentes de hidrógeno, la carga parcial negativa del oxígeno de una molécula ejerce atracción electrostática sobre las cargas parciales positivas de los átomos de hidrógeno de otras moléculas adyacentes. Aunque son uniones débiles, el hecho de que alrededor de cada molécula de agua se dispongan otras cuatro moléculas unidas por puentes de hidrógeno permite que se forme en el agua líquida o sólida (hielo), una estructura de tipo reticular, responsable en gran parte de su comportamiento anómalo y de la peculiaridad de sus propiedades fisicoquímicas (figura 3).

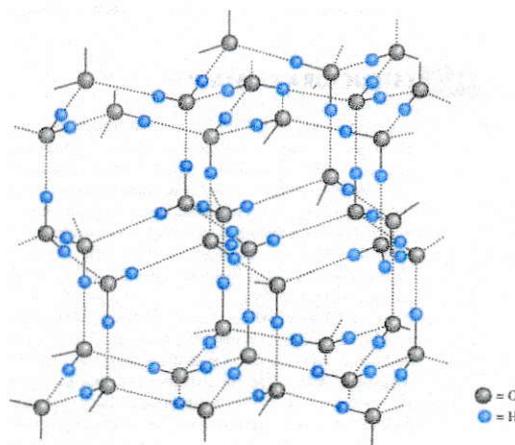


Figura 3 Estructura tridimensional del hielo. Cada átomo de oxígeno está enlazado a cuatro átomos de hidrógeno (Chang, 1999)

En cuanto a las propiedades fisicoquímicas del agua se pueden destacar, entre otras, la gran capacidad como disolvente, la elevada fuerza de cohesión y adhesión, el elevado calor específico y el elevado calor de vaporización (Arrakis, 2003).

a) Acción disolvente

El agua es el líquido que más sustancias disuelve, por eso se dice que es el disolvente universal. Esta propiedad, tal vez la más importante para el desarrollo de la vida, se debe a su capacidad para formar puentes de hidrógeno con otras sustancias que pueden presentar grupos polares o con carga iónica (alcoholes, azúcares, aminoácidos y proteínas con grupos que presenten cargas positivas o negativas), lo que da lugar a disoluciones moleculares. También las moléculas de agua pueden disolver sustancias salinas que se disocian formando disoluciones iónicas. En el caso de estas disoluciones, los iones de las sales son atraídos por los dipolos del agua, quedando "atrapados" y recubiertos de moléculas de agua en forma de iones hidratados o solvatados (un análisis más profundo sobre el agua como disolvente se realiza en la sección 2.1.1).

b) Elevada fuerza de cohesión

Los puentes de hidrógeno mantienen las moléculas de agua fuertemente unidas, formando una estructura compacta que la convierte en un líquido casi incomprensible.

c) Elevada fuerza de adhesión

Esta fuerza está también relacionada con los puentes de hidrógeno que se establecen entre las moléculas de agua y otras moléculas polares y es responsable, junto con la cohesión, del llamado fenómeno de capilaridad.

d) Gran calor específico

El agua tiene elevado calor específico debido a los puentes de hidrógeno, ya que para elevar su temperatura, las moléculas de agua tienen que aumentar su vibración y, para ello, romper los enlaces de hidrógeno. Para elevar en un grado Celsius un gramo de agua se necesitan 4,184 Joules, a presión de 1 atm.

e) Elevado calor de vaporización

Sirve el mismo razonamiento, también los puentes de hidrógeno son los responsables de esta propiedad. Para evaporar el agua, primero hay que romper los puentes y posteriormente dotar a las moléculas de agua de la suficiente energía cinética para pasar de la fase líquida a la gaseosa. Para evaporar un gramo de agua se precisan 2,26 KJoules, a una temperatura de 20 °C.

En la tabla 1 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas del agua en función de la temperatura. Nótese que tanto la densidad, calor específico, viscosidad y tensión superficial; disminuyen al aumentar la temperatura.

Tabla 1 Algunas propiedades del agua en función de la temperatura.

Temperatura T [°C]	Densidad σ [Kg/m ³]	Calor específico Cp [J/Kg J]	Viscosidad η [Pa S]*10 ⁻⁶	Tensión superficial γ [N/m]	Presión de vapor mm Hg
0	999,8	421,76	1793	0,07564	4,58
10	999,7	419,21	1307	0,07423	9,21
20	998,2	418,18	1002	0,07275	17,54
30	995,6	417,84	797,7	0,07120	31,82
50	988,1	418,06	547	0,06794	92,51
80	971,8	419,63	354,4	0,06267	355,1
100	958,4	421,59	281,8	0,05891	760,0

Una de las propiedades especiales del agua, es su capacidad para actuar como un ácido y como una base. El agua funciona como base en reacciones con ácidos como HCl y CH₃COOH, y funciona como ácido con bases como NH₃. El agua es un electrolito muy débil, y por lo tanto, un mal conductor de la electricidad, pero experimenta una ligera ionización, denominada autoionización del agua:



cuya constante de equilibrio, denominada constante del producto iónico, corresponde a:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (2)$$

Para simplificar los cálculos para medir la acidez de las soluciones, Sorensen (1909), ideó expresar dichas concentraciones utilizando logaritmos, y así definió el pH como el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno, en mol/L (Chang, 1999).

2.1.1 El agua como disolvente

La solubilidad depende de las propiedades de un solvente que le permitan interactuar con un soluto de manera más fuerte que como lo hacen las partículas del solvente unas con otras. Es de todos conocido que el agua es el solvente universal, pero esto no es del todo cierto; el agua ciertamente disuelve muchos tipos de sustancias y en mayores cantidades que cualquier otro solvente. En particular, el carácter polar del agua la hace un excelente solvente para solutos iónicos y polares, que se denominan hidrofílicos. Por otra parte, los compuestos no polares son virtualmente insolubles en agua y por lo tanto, son hidrofóbicos. Los compuestos apolares son solubles en solventes no polares como el CCL_4 o Hexano. Lo anterior puede resumirse en el término “lo semejante disuelve a lo semejante”.

Las sales, como el NaCl o el K_2HPO_4 , se mantienen unidas por fuerzas iónicas. Los iones de una sal, como lo hacen cargas cualesquiera, interactúan de acuerdo a la ley de Coulomb:

$$F = \frac{kq_1q_2}{\epsilon_r r^2} \quad (3)$$

en donde F es la fuerza entre las dos cargas eléctricas (q_1 y q_2), que están separadas por una distancia r . ϵ_r es la constante dieléctrica del medio entre las cargas y k es una constante de proporcionalidad ($8,99 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{C}^{-2}$). Por lo tanto, a medida que la constante dieléctrica del medio crece, la fuerza entre las cargas decrece.

Formalmente, la constante dieléctrica es la resistencia de una molécula a orientarse al ser sometida a la acción de un campo eléctrico.

En la tabla 2, se muestra la constante dieléctrica de algunos solventes comunes, así como sus momentos dipolares permanentes.

Tabla 2 Constante dieléctrica y momento dipolar de algunos solventes comunes a 25 °C

Solvente	Constante dieléctrica (ϵ_r)	Momento dipolar (debye)
Formamida	110,0	3,37
Agua	78,5	1,85
Dimetil sulfóxido	48,9	3,96
Metanol	32,6	1,66
Etanol	24,3	1,68
Acetona	20,7	2,72
Amoniaco	16,9	1,47
Cloroformo	4,8	1,15
Eter dietílico	4,3	1,15
Benceno	2,3	0,00
CCl ₄	2,2	0,00
Hexano	1,9	0,00

La constante dieléctrica del agua es la más alta de un líquido puro, por el contrario, la de solventes no polares como los hidrocarburos, es relativamente pequeña. La fuerza entre dos iones separados por una distancia dada en un líquido no polar como hexano o benceno, es 30 ó 40 veces mayor que en agua. Consecuentemente, en solventes no polares (con ϵ_r baja), los iones de cargas opuestas, se atraen tan fuertemente que forman una sal, por el contrario, las fuerzas débiles que existen entre los iones en agua (ϵ_r alta), permiten que cantidades significativas de iones permanezcan separadas. Un ion negativo inmerso en un solvente polar, atrae la parte positiva del dipolo del solvente y viceversa, por ejemplo, en el agua. El ion queda rodeado por capas concéntricas de moléculas de solvente. A este fenómeno se le denomina solvatación, en el caso específico del agua, hidratación. La formación de puentes de hidrógeno, el tamaño molecular del solvente y del soluto, y los parámetros de solubilidad (δ), momento dipolar (μ) y polarisabilidad (α); tienen un efecto en el proceso de solvatación.

La hidratación atenúa las fuerzas coulómbicas entre los iones, de ahí que los solventes polares tengan constantes dieléctricas tan elevadas. En el caso particular del agua, la constante dieléctrica es mayor que la de otros líquidos con momentos dipolares comparables, por que los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua permiten que los solutos se orienten de tal forma que las estructuras formadas resisten movimientos causados por el incremento en la temperatura, por lo cual, la distribución de cargas es mucho más efectiva. A temperatura ambiente, el agua es un solvente polar con algunas propiedades especiales diferente a muchos otros solventes.

La constante dieléctrica del agua es bastante alta ($\epsilon_r \sim 78.5$), favoreciendo la solubilidad de compuestos iónicos y polares (Tabla 2). Sin embargo, cuando la temperatura del agua sobrepasa los 300 °C (agua supercrítica, sección 2.2.1), ϵ_r disminuye cerca de 1 favoreciendo la solubilidad de compuestos orgánicos menos polares o de matrices de baja polaridad. Esta tendencia puede apreciarse en la figura 4, donde se muestra la dependencia de la constante dieléctrica en función de la temperatura a dos presiones diferentes (Kronholm, 2002).

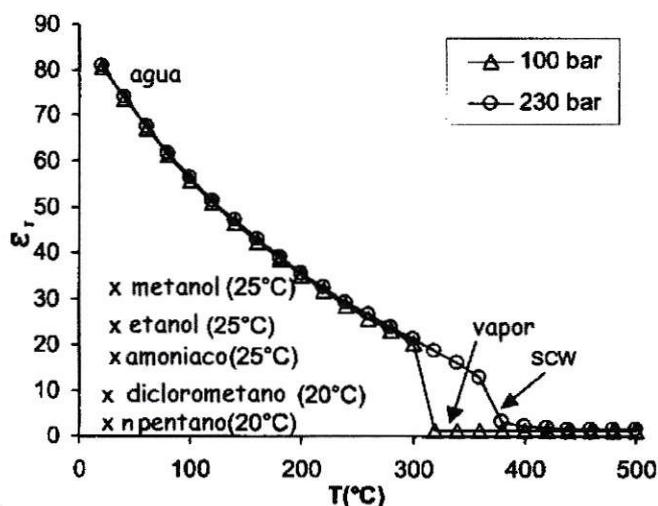


Figura 4 Permitividad relativa del agua en función de la temperatura, y de algunos solventes orgánicos a 20° y 25° C.

Las moléculas de agua pueden actuar como aceptores y donadores de hidrógeno, siendo capaz de formar puentes de hidrógeno entre si. Estas son de naturaleza electrostática y, por consiguiente, flexibles, lo que permite su deformación. La formación de puentes de hidrógeno es dependiente de la orientación de las moléculas. La temperatura afecta la orientación de las moléculas significativamente. A presión y temperatura estándar, los puentes de hidrógeno del agua son fuertes, sin embargo, sobre los 300 °C, los enlaces de hidrógeno se debilitan significativamente (Kronholm, 2002).

2.2 Agua Supercrítica y Subcrítica

A continuación se detallará brevemente las características más esenciales del agua supercrítica para luego profundizar en el tema del agua en estado subcrítico.

2.2.1 Definición de fluido supercrítico

IUPAC define a los fluidos supercríticos como cualquier elemento, sustancia o mezcla que es calentada por sobre su temperatura crítica (T_c) y presurizada por sobre su presión crítica P_c (figura 5). Los puntos T_c y P_c corresponden al llamado punto crítico, en este punto ninguna sustancia puede ser condensada con un aumento de la presión, o en su defecto, evaporada con el aumento de la temperatura.

Los términos “fluido subcrítico”, “sustancia sobrecalentada presurizada” o “sustancia cerca del punto crítico” se usan a menudo para el estado que se encuentra bajo el punto crítico, sin embargo, el término aún no está bien definido. A lo largo de este trabajo se utilizará el término de “fluido subcrítico” y para el agua: “agua subcrítica (SW)”, (sección 2.2.1.3).

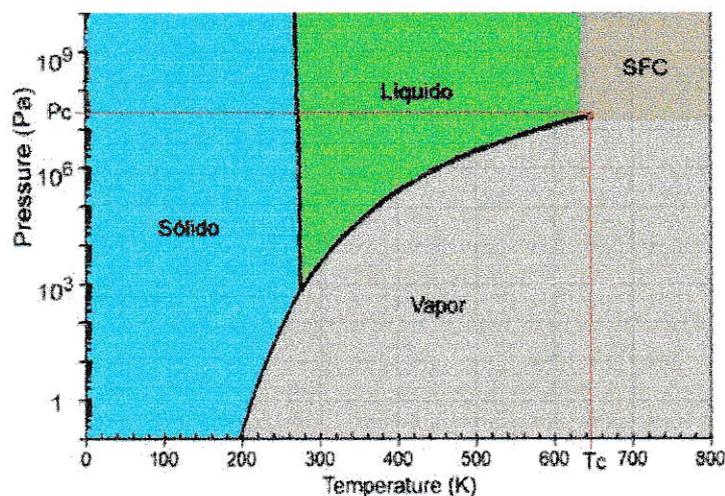


Figura 5 Diagrama de fases del agua en función de la presión y de la temperatura.

2.2.1.1 Propiedades de fluidos supercríticos (SCF)

Una sustancia en estado supercrítico posee propiedades tanto de líquido como de gas, y a menudo se describe como un estado intermedio entre ambos. Propiedades como densidad, difusividad, viscosidad, tensión superficial y constante dieléctrica; se ven afectadas cuando una sustancia se encuentra en estado supercrítico:

a) Densidad

En la proximidad del punto crítico, la densidad es fuertemente dependiente de la presión. Las densidades de los fluidos supercríticos son muy similares a las densidades de los líquidos. Los solventes polares, como amoníaco y agua, exhiben grandes cambios en su naturaleza disolvente con el aumento de la densidad, más que aquellos solventes menos polares.

b) Difusividad

Los fluidos supercríticos son un medio ideal de transferencia de masa porque los coeficientes de difusión (D) de los solutos son más altos que en el estado líquido, permitiendo al fluido penetrar con mayor facilidad al interior de la matriz

c) Viscosidad

La viscosidad (η) es una medida de la resistencia de los líquidos a fluir, es decir, es una especie de fricción interior. En los fluidos supercríticos, η también favorece las propiedades de transferencia de masa en los gases más que en los líquidos. Al aumentar la temperatura, la viscosidad disminuye, en cambio a una temperatura constante dada, la viscosidad aumenta con el aumento de la presión.

d) Tensión superficial

La tensión superficial (γ) es la cantidad de energía necesaria para estirar o aumentar la superficie de un líquido por unidad de área. Los líquidos que tienen fuerzas intermoleculares grandes también tienen tensiones superficiales altas. Así, debido a los enlaces de hidrógeno, el agua tiene una tensión superficial mucho mayor que la gran parte de los líquidos. La tensión superficial de los fluidos supercríticos es cero.

e) Constante dieléctrica

Como se ha mencionado anteriormente, la constante dieléctrica (ϵ_r) es una buena medida macroscópica de las interacciones soluto-solvente y pueden ser relacionado a la polaridad (sección 2.1.1). En la región supercrítica, la constante dieléctrica es función de la presión y disminuye considerablemente a valores muy cercano a 1.

En la tabla 3 se comparan las propiedades físicas y de transporte de los estados líquido, gaseoso y fluido supercrítico. Los valores indican que las propiedades de difusividad y densidad son similares a los gases, mientras que la densidad es similar a los líquidos.

Tabla 3 Comparación de las propiedades físicas y mecánicas entre los estados líquido, gaseoso y supercrítico.

Estado	Densidad, σ (Kg m ⁻³)	Difusividad, D (mm ² s ⁻¹)	Viscosidad, η (g cm ⁻¹ s ⁻¹)
Líquido	1000	0,001	10 ⁻²
SCF	100-800	0,01-0,1	10 ⁻⁴
Gas	1	1-10	10 ⁻⁴

La figura 6 representa las relaciones de dependencia, existentes entre las propiedades básicas de los fluidos supercríticos. Estas propiedades se encuentran directamente relacionadas con las variaciones de presión y temperatura. Un cambio en la densidad de un fluido supercrítico afecta directamente todas las otras propiedades (constante dieléctrica, viscosidad, poder solvente y difusividad). A densidad constante, el control del poder solvente de un fluido se puede manejar al variar su constante dieléctrica. El incremento en la difusividad de un solvente puede controlarse disminuyendo su viscosidad.

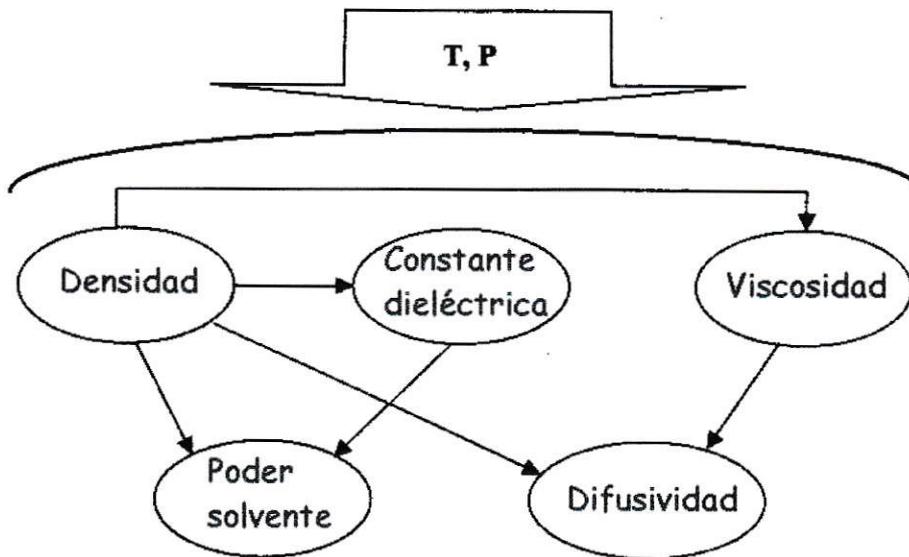


Figura 6 Propiedades básicas de un fluido supercrítico y sus relaciones (Kronholm, 2002).

2.2.1.2 Algunos fluidos supercríticos comunes

Las propiedades de algunas sustancias comúnmente usadas como SCFs se muestran en la tabla 4. Los beneficios medioambientales y de salud derivadas del uso de los SCFs son considerados a menudo de gran importancia. Por ejemplo, los fluidos supercríticos pueden usarse en lugar de solventes orgánicos para extracciones de tipo sólido-líquido. En este contexto, el CO₂ es el fluido supercrítico más usado actualmente. No es tóxico, es relativamente de bajo costo y no inflamable. Estas propiedades, junto con poseer una baja temperatura y presión crítica, hacen que al utilizarlo como fluido supercrítico sea la opción de muchas aplicaciones analíticas. Sin embargo, el CO₂ no es una molécula polar, haciendo que sus propiedades solventes sean limitadas. Para superar este inconveniente, se adiciona a menudo un modificador polar, como el metanol. Otros fluidos supercríticos ampliamente usados son el amoníaco, etanol y agua.

Tabla 4 Algunas sustancias utilizadas como SFCs y sus temperaturas y presiones críticas (T_c, P_c), masas moleculares (M), permitividades relativas (ϵ_r) y momentos dipolares (μ).

Compuesto	T _c (°C)	P _c (bar)	M	ϵ_r ^a	μ (Debye)
Amoníaco	132,4	113,2	17,03	16,9 ²⁵	1,47
Argón	-122,5	48,6	39,95	1,5 ⁻¹⁹¹	0
Dióxido de carbono	31,1	73,8	44,01	1,6 ²⁰	0
Diclorometano	237,0	60,8	84,93	9,1 ²⁰	1,60
Etanol	243,0	63,8	46,07	24,3 ²⁵	1,69
Metanol	239,5	80,8	32,04	32,6 ²⁵	1,70
n-Hexano	234,5	30,3	86,18	1,89 ²⁰	-
Oxido nitroso	36,4	72,5	44,01	1,61 ⁰	0,17
n-Pentano	196,6	33,7	72,15	1,8 ²⁰	-
Agua	374,1	220,6	18,02	78,5²⁵	1,85

^a Se indica la temperatura (°C) como superíndice

2.2.1.3 Diferencias entre agua supercrítica y subcrítica

El agua supercrítica (SCW) ha existido durante mucho tiempo en la corteza terrestre. La temperatura y presión crítica del agua son altas (Tabla 4), sin embargo, la existencia de este estado no fue demostrado sino hasta el año 1800. Cagniard de LaTour notó en 1822 que el agua a temperaturas un poco por debajo de la crítica es particularmente reactiva, y Gabriel-Auguste Daubr e llevó a cabo los experimentos sobre la temperatura crítica del agua a mediados del siglo 19 (Cagniard, 2003). Hoy en día, la investigación sobre las aplicaciones del agua a altas temperaturas y presiones ha aumentado ampliamente. El agua supercrítica también exhibe las mismas propiedades o características de los fluidos supercríticos; estos incluyen alto poder de solvatación, compresibilidad y favorable habilidad de transporte de masa (Sección 2.2.1). En general, compuestos orgánicos y gases son solubles en agua supercrítica, mientras que compuestos inorgánicos como las sales, son bastante menos solubles.

El agua subcrítica (SW), corresponde al estado líquido a temperaturas sobre los 100 C y por debajo de los 374.1 C (T_c del agua), ver figura 5. En las aplicaciones de agua subcrítica, la presión requerida debe ser lo suficientemente alta para mantener el agua en estado líquido. El SWE puede ser usado en aplicaciones dónde temperaturas no muy altas son suficientes para obtener las propiedades fisicoquímicas requeridas. Por ejemplo, para extracciones en que se ven involucradas propiedades de transporte de masa e interacciones soluto-solvente, se utiliza a menudo un rango de temperatura entre 200 -300 C. La tabla 5 resume algunas ventajas y desventajas del agua en estado subcrítico y supercrítico.

Tabla 5 Ventajas y desventajas del agua subcrítica y supercrítica.**Ventajas**

- El agua subcrítica (SW) es un buen solvente para una gran cantidad de productos orgánicos e inorgánicos (puede reemplazar ácidos y solventes orgánicos).
- Agua supercrítica (SCW) y Subcrítica (SW) son excelentes medios de reacción.
- La selectividad del método es función de la temperatura, especialmente en cercanías del punto crítico.
- El agua es ambientalmente aceptable, no tóxico, no inflamable y de bajo costo.
- El agua suficientemente pura se puede obtener fácilmente.

Desventajas

- Las altas temperaturas y presiones críticas demandan gran cantidad de energía y de materiales.
- La alta reactividad del medio puede causar problemas (descomposición y derivados de productos no deseados).
- Existen problemas de corrosión a altas temperaturas, especialmente con la adición de algunos oxidantes, los materiales usados en el equipo deben ser capaces de resistir la corrosión (muy costoso).
- Las altas temperaturas y presiones de agua supercrítica son responsables de crear condiciones de trabajo peligrosas, especialmente a gran escala. Por lo tanto, se requiere implementar sistemas de seguridad.

2.2.2 Agua subcrítica como fluido de extracción.

Desde hace tiempo, el agua caliente a una temperatura entre 50-100°C a presión atmosférica se ha usado en la extracción de compuestos orgánicos, principalmente para aquellos compuestos que son relativamente polares desde matrices sólidas (Beer y col., 1997). La hidrodistilación y la extracción con vapor se han aplicado a compuestos orgánicos volátiles. Hawthorne y col.(1994), fueron unos de los pioneros en utilizar las propiedades fisicoquímicas del agua subcrítica en los procesos de extracción.

El agua subcrítica ha sido aplicada a la extracción de PAHs, PCBs, fenoles, alcanos, PCDDs y PCDFs desde matrices sólidas. Adicionalmente, esta técnica se ha usado para extraer pesticidas, aceites y flavonoides (Kronholm, 2002). Actualmente, el campo menos desarrollado corresponde al tema de las extracciones de elementos inorgánicos. Un número de publicaciones muy inferior al entregado por las extracciones de compuestos orgánicos existe hoy en día. Esta deficiencia de información pudiera deberse, quizás, a los problemas que se originan por los interferentes que eliminan los propios materiales del sistema (material de acero inoxidable), afectando significativamente el proceso de extracción (sección 2.2.2.2).

La eficiencia en la extracción con agua subcrítica depende principalmente de las condiciones en que se realiza la extracción, de la naturaleza de la muestra y del analito a ser extraído. En el estado subcrítico, junto con el decrecimiento de la constante dieléctrica, se logra una alta difusividad, una baja viscosidad y baja tensión superficial.

El sistema de extracción con agua subcrítica (SWE), al igual que muchos otros procesos de extracción, comprende cuatro pasos esenciales: difusión, desorción, disolución y elusión de las sustancias de interés desde la matriz (Kronholm, 2002).

El proceso de desorción de un compuesto desde la matriz no es bien entendido, sin embargo, este desconocimiento sobre el mecanismo de desorción puede suplirse al conocer y controlar la velocidad de la reacción del proceso de extracción.

La movilidad del analito desde la muestra al agua es afectada por procesos de difusión y convección. Cuando el tamaño de la partícula de la muestra es pequeño (alta área superficial) la extracción es controlado por procesos de difusión. Del mismo modo, cuando se aumenta la temperatura, el proceso de extracción se ve mejorado ya que aumenta la velocidad de la reacción.

En los sistemas de extracción con agua subcrítica, el poder solvente (solubilidad) también es muy importante (sección 2.1.1). La constante dieléctrica ha sido considerada a menudo como un parámetro clave en la interpretación de las interacciones soluto-solvente.

Aunque la solubilidad no siempre es un factor limitante para las extracciones, los problemas pueden surgir con muestras altamente contaminadas y con extracciones realizadas en modo estático. Además de las interacciones soluto-solvente, otros fenómenos físicos y reacciones químicas pueden estar ocurriendo en el proceso de extracción (Kronholm, 2002).

2.2.2.1 Equipos usados en fluidos subcríticos

El sistema de extracción con agua subcrítica utilizado en este trabajo se muestra detalladamente en la sección 3.6.

Hasta el momento ningún instrumento especializado para extracciones con agua subcrítica está disponible en el comercio (Kronholm, 2002). Sin embargo, se han realizado variados prototipos en diferentes laboratorios, en los cuales todos coinciden en que las partes esenciales de un equipo de extracción para fluidos subcríticos deben ser: una bomba de alta presión para comprimir el agua, un sistema de calefacción (horno calefactor), un precalentador, una celda de extracción en la cual se inserta la muestra, un sistema refrigerante, un sistema regulador de presión y un vaso colector para la muestra.

El material más ampliamente usado para estos sistemas es el acero inoxidable, sin embargo, y como se verá en la sección 3 de materiales y métodos, se puede modificar el material empleado para evitar interferentes en el proceso de extracción.

2.2.2.2 Problemas relacionados con el sistema SWE

La temperatura de trabajo, relativamente alta, puede causar problemas en el sistema SWE. En algunos casos, los analitos pueden reaccionar químicamente con el agua durante el proceso de extracción (por ejemplo, hidrólisis). Además, los compuestos orgánicos a ser extraídos pueden degradarse más rápidamente a altas temperaturas, disminuyendo considerablemente la recuperación. Windal y col. (1999), por ejemplo, encuentra una apreciable degradación de dioxinas a 300°C. A veces la degradación puede afectar la extracción positivamente, por ejemplo, si el analito seleccionado es térmicamente estable, mientras que otro compuesto más lábil no deseado se degrada primero.

La alta temperatura también puede causar cambios estructurales en algunas matrices (por ejemplo, polímeros sintéticos) que pueda afectar el proceso de extracción. Debido a las altas temperaturas del sistema SWE, debe tomarse en consideración que otros compuestos que no son los analitos de interés también puedan ser extraídos, mermando la selectividad del método. Además, las altas temperaturas y presiones de trabajo, hacen que sea posible la existencia de fugas en el equipo reduciendo la confiabilidad del proceso. Por último, hay que agregar que si el agua es acidulada, puede ocasionar problemas de corrosión extrema del módulo de extracción a altas temperaturas, por lo que muchas veces el material de acero inoxidable no es recomendable de usar, sobre todo si se pretende extraer analitos de tipo inorgánico. Luque de Castro y col.(1999a), reporta la utilización de agua acidulada con HNO_3 al 4% v/v para la extracción de aluminio, hierro, calcio, magnesio y sodio desde cenizas de carbón, y señala la presencia de elementos no deseables producto de la corrosión del acero inoxidable.

2.2.2.3 Parámetros que afectan el sistema SWE.

El estado fisicoquímico del agua, los parámetros instrumentales y las características del analito y la muestra, influyen en la eficiencia de la extracción con agua subcrítica (Tabla 6). Para muestras de suelo, el pretratamiento de la muestra antes de la extracción es un paso esencial.

Tabla 6 Variables experimentales que afectan la eficiencia del sistema SWE.

<p>Características del soluto</p> <ul style="list-style-type: none"> - Concentración del analito - Volatilidad - Polaridad - Masa molecular 	<p>Parámetros instrumentales</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tiempo de extracción - Caudal de extracción - Volumen total de agua subcrítica - Celda de extracción: tamaño, geometría, volumen
<p>Características de la muestra sólida</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cantidad de muestra y tamaño de la partícula - Naturaleza de la matriz - Presencia de interferentes 	<p>Características de SWE</p> <ul style="list-style-type: none"> - Temperatura - Presión (densidad)

a) Temperatura y presión

La temperatura afecta cada paso del proceso de extracción (es decir, difusión, desorción, disolución, y elusión de la especie desde muestra). La velocidad de extracción, eficiencia y selectividad, son todas variables controladas por la temperatura. El aumento de la temperatura mejora la presión de vapor y la difusividad. Acelera la desorción térmica de los compuestos, contribuyendo a la eficiencia de la extracción, además, la solubilidad de compuestos orgánicos puede ser fuertemente afectada por la temperatura (sección.2.1.1).

Las extracciones selectivas pueden ser realizadas con el sistema de extracción con agua subcrítica (SWE), debido a que la fuerza solvente del agua y los efectos térmicos pueden ser controlados por la temperatura. A altas temperaturas, los compuestos menos polares son disueltos por el agua y la eficiencia de la extracción aumenta. Un claro ejemplo de aumento de solubilidad en condiciones subcríticas corresponde al caso del benzopireno. A 25 °C, la solubilidad del benzopireno es de 4 ppb, en cambio, en condiciones subcrítica su solubilidad aumenta en un 10 % con respecto a la solubilidad que posee a temperatura ambiente (Richter y col., 2003).

En un fluido subcrítico, el efecto de la presión sobre la constante dieléctrica y la fuerza del solvente es mucho menor que la que ejerce la temperatura, por lo que el ajuste exacto de la presión no es significativo, solo se controla para mantener al solvente en un estado líquido entre 700-5000 psi.

b) Tiempo de extracción, caudal de fluido y celda de extracción.

Las máximas eficiencias de extracción de compuestos orgánicos se han observado con un tiempo de extracción entre 10-40 minutos. Después de esto, y si la temperatura y presión ya han sido optimizadas, el tiempo no tiene un efecto esencial en el proceso de lixiviación. Sin embargo, la eficiencia de la extracción de muestras concentradas pueden aumentarse con el caudal del fluido. Por ejemplo Hawthorne, Yang y col.(1995), han encontrado que las recuperaciones de PAHs y alcanos aumentan con el caudal de agua. Alcanzar recuperaciones óptimas manejando la variable del flujo, depende principalmente del contacto del fluido con la mayor parte del área de la muestra.

El volumen y geometría de la celda de extracción también puede afectar el proceso de extracción.

c) Muestra y analitos a ser extraídos.

Varias propiedades de la muestra (naturaleza de la matriz, porosidad, volumen de la superficie de contacto, tamaño, entre otras) afectan la velocidad de la reacción, especialmente en las etapas de extracción controladas por procesos de difusión, en las cuales, la velocidad de extracción aumenta con la disminución del tamaño de la partícula, al aumentar el área de contacto de la muestra. Por lo tanto, el pre-tratamiento de la muestra (molienda y tamizado) es importante.

La facilidad de separación variará si los analitos a ser extraídos se encuentran depositados, adsorbidos o químicamente unidos a la matriz de la muestra. También es relevante la situación en que se encuentren los analitos y la porosidad de la muestra. Las recuperaciones son normalmente mejores con muestras porosas y con los analitos situados en la superficie. Las recuperaciones son generalmente más bajas en muestras reales de suelos que en muestras enriquecidas, debido a las fuertes interacciones con la matriz. Polaridad, volatilidad, masa molecular y cantidad del analito en la muestra determinan la solubilidad en agua subcrítica.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se hace una descripción detallada sobre los materiales, metodologías, procedimientos y técnicas utilizadas para llevar a cabo esta investigación.

3.1 Materiales utilizados

- Celda de extracción:
 - Columna de acero inoxidable para HPLC, Supelco, sin relleno, 15×0,5 cm, 12 mm I.D.
 - Columna de PEEK para cromatografía iónica, Dionex Ion Pac AS9-SC Analytical, sin relleno, 4 x 250 mm.
- Pre-calentador:
 - 1 m de tubo de acero inoxidable, Supelco, SS-316, 1/16", 0,1 mm I.D.
 - 1 m de tubo de PEEK, Dionex, 0,030" ID, 1/16"OD, 100 cm.
- Enfriador:
 - 1 m de tubo enrollado de acero inoxidable, Supelco, SS-316, 1/16", 0,1 mm I.D.
 - 1 m de tubo enrollado de PEEK, Dionex, 0,030" ID, 1/16"OD, 100 cm.
- Válvula de acero inoxidable Swagelok (presión máxima 5000 psi)

- Conexiones Supelco (férulas, tornillos, uniones, fritas, etc.).
- Conexiones Dionex (férulas, tornillos, uniones, fritas, etc.).
- Filtro de fibra de vidrio de un poro de 0,45 μm

3.2 Equipos

- Horno de aluminio (28 x 12 x 5 cm), construido en el laboratorio de Química Ambiental de CENMA.
- Sistema eléctrico para control de temperatura del horno (rango de trabajo entre 25-400 °C)
- Bomba recíproca para HPLC, modelo Waters 600 (presión de trabajo hasta 5000 psi)
- Sistema de digestión por microondas, modelo MLS-1200 Mega plus EM-45
- Sistema ICP-OES, modelo Perkin Elmer Optima 3300 XL

3.3 Reactivos

- Material de Referencia Certificado n° 8 “Vehicle Exhaust Particulates”, Abril, 1987, NIES.
- Ácido Nítrico (HNO_3) concentrado 65,2 % v/v, Merck.
- Ácido Clorhídrico (HCl) concentrado 37 % v/v, Merck.
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) concentrado 96 % v/v, Merck.
- Ácido perclórico (HClO_4) concentrado 69,7 % v/v, Merck.
- Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2), 30 % v/v, Merck.

- Multiestándar de cationes “High Purity Standard”. Solución de 100 $\mu\text{g/mL}$ en 4 % HNO_3 + TrHF , cat# QCS-26. Método EPA.
- Multiestándar de cationes “High Purity Standard”. Solución de 25 $\mu\text{g/mL}$ en 2 % de HNO_3 + TrHF , cat# 200,7. Método EPA.
- Gas Argón pureza 99,999 %, AGA.
- Gas Nitrógeno pureza 99,995%, AGA.
- Gas Helio pureza 99,999 %, AGA.
- Agua desionizada 18,3 $\text{M}\Omega$, NANOpure ultra pure water system; Barnstead, Dubuque, IA, USA.

3.4 Muestra (filtros MP_{10})

3.4.1 Descripción y selección

Los filtros se utilizaron como muestra a través de todo el proceso de investigación. Para la etapa de optimización de la metodología, los filtros de fibra de vidrio fueron proporcionados por la Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA), VI Región, provenientes desde las estaciones de monitoreo de la División El Teniente.

Estos filtros fueron recolectados a través de la técnica de muestreo que está validada por el programa de Vigilancia de Calidad del Aire, y que se denomina método gravimétrico de muestreador de alto volumen con cabezal MP_{10} (Sesma, 2002).

Los filtros fueron expuestos en muestreadores que se instalaron en zonas circundantes a la fundición de Caletones, en las estaciones de Sewell, Colón y Coya Club.

La muestra contenida en estos filtros se recolectó en 24 horas con un flujo constante de aire igual a $1,13 \text{ m}^3/\text{min}$. El área total de impacto sobre el filtro fue de $513,08 \text{ cm}^2$.

3.5 Procedimiento

3.5.1 Preparación de soluciones

3.5.1.1 Soluciones estándar

Soluciones de 1000 ug L^{-1} y 100 ug L^{-1} fueron preparadas a partir de 5 mL y 0,5 mL, respectivamente, de multiestándar cat# QCS-26, aforando con agua desionizada hasta 500 mL. Una solución de 1000 ppb fue preparada a partir de 20 mL de multiestándar cat# 200,7, aforando con agua desionizada hasta 500 mL. Estas soluciones fueron utilizadas para realizar la curva de calibración y control de calidad en la medición por ICP-OES.

3.5.1.2 Soluciones lixiviantes

Soluciones de ácido nítrico (HNO_3), ácido clorhídrico (HCl) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) fueron preparados a concentraciones de 0,1 N, 10^{-2} N y 10^{-3} N, para cada uno de ellos. Agua desionizada también fue incluida como solución lixiviante. Estas soluciones fueron utilizadas para definir el agente lixiviante más apropiado para el sistema de lixiviación con agua subcrítica.

3.5.2 Tratamiento y corte de los filtros

El tratamiento de los filtros en el laboratorio consistió en dejarlos en una sala especial que poseía un sistema de recirculación de aire limpio a una baja humedad, todo esto para evitar una posible contaminación de agentes externos y evitar un aumento de peso de los filtros.

Los filtros fueron cortados con un sacabocado, el cual posee un diámetro circular de 14mm, equivalente a un área de corte de $1,54 \text{ cm}^2$.

Como submuestra para el análisis, se utilizaron seis cortes de filtro, en consecuencia, cada análisis se llevó a cabo con un área de filtro equivalente a $9,2 \text{ cm}^2$.

3.5.3 Proceso de lixiviación

3.5.3.1 Descripción del sistema de lixiviación

Para llevar a cabo el proceso de lixiviación con agua subcrítica acidulada se utilizó el sistema de extracción que indica la figura 7.

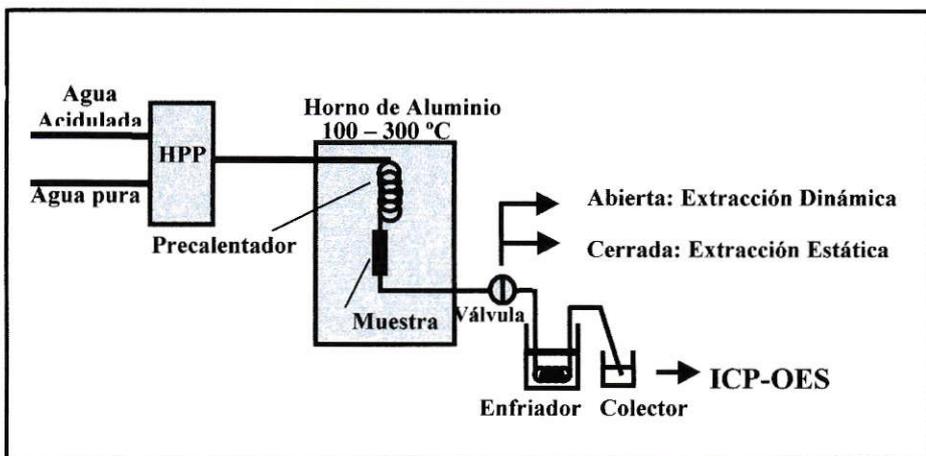


Figura 7 Sistema usado para la extracción con agua subcrítica acidulada para muestras de material particulado MP_{10} . **HPP**: Bomba de alta presión.

Con una bomba de alta presión se hace fluir el agua acidulada hacia el horno de aluminio que se encuentra a una temperatura controlada (entre 100-300 °C). En su interior, se acomoda un precalentador y una celda de extracción en la cual se inserta la muestra (9,2 cm² de filtro MP₁₀). La válvula existente después del horno se utiliza para controlar la presión del sistema de forma manual entre 1000 y 3000 psi. Esta válvula posee dos modos de operación: una abierta y otra cerrada. En el modo abierto, el sistema funciona como “sistema de extracción dinámico”. En el modo cerrado, funciona como “sistema de extracción estático”. Para bajar la temperatura del fluido que sale del horno se utiliza un enfriador (un metro de tubo de acero inoxidable 1/16” enrollado), el cual se encuentra dentro de un baño de agua a temperatura ambiente.

Finalmente, el lixiviado se hace llegar a una probeta. Después del proceso de lixiviación, el sistema es limpiado (después de eliminar la muestra) haciendo circular agua desionizada a través de todo el sistema para eliminar cualquier tipo de residuo existente. Posteriormente los analitos son determinados por ICP-OES.

3.5.4 Optimización de variables

Para obtener la mejor recuperación de los analitos, las variables optimizadas fueron la naturaleza y concentración de ácido, la temperatura de extracción, el tiempo de extracción estático, el flujo de agua acidulada y el tiempo de extracción dinámico. La optimización de estas variables se realizó a través del método univariable.

3.5.4.1 Selección de la naturaleza y concentración de ácido

Para seleccionar la solución de ácido mas apropiado para la extracción, se evaluaron tres ácidos distintos a tres concentraciones diferentes, y se compararon entre sí, midiendo sus fuerzas lixiviantes. Como se mencionó anteriormente, el agua fue acidulada con soluciones de HNO₃, HCl y H₂SO₄ a concentraciones de 0,1 N, 10⁻² N y 10⁻³ N, para cada uno de ellos. Además, dentro del análisis también se incluyó agua pura.

Las condiciones del sistema de lixiviación fueron las siguientes:

Parámetro	Condición
Temperatura de extracción	300°C
Tiempo de extracción estático	0 min
Caudal de agua acidulada	1 mL/min
Tiempo de extracción dinámico	30 min

3.5.4.2 Temperatura de extracción

Para seleccionar la mejor temperatura del sistema de extracción, se realizó un barrido de temperaturas que abarcaban desde la temperatura ambiente a 25 °C, hasta 300 °C.

Las condiciones del sistema de extracción fueron las siguientes:

Parámetro	Condición
Solución de HNO ₃	0,1 N
Tiempo de extracción estático	0 min y 15 min
Tiempo de extracción dinámico	30 min
Caudal de agua acidulada	1 mL/min

3.5.4.3 Tiempo de extracción

El tiempo de extracción fue estudiado en dos modalidades: estático y dinámico. El tiempo de extracción estático fue estudiado en el intervalo de 0-15 min, y el tiempo de extracción dinámico entre 15-30 min.

Las condiciones del sistema de extracción fueron las siguientes:

Parámetro	Condición
Solución de HNO ₃	0,1 N
Temperatura de extracción	150 °C
Caudal de agua acidulada	1 mL/min

3.5.4.4 Caudal de agua acidulada

El caudal de agua acidulada fue establecido con la bomba HPLC y se estudió en el intervalo de 1-3 mL/min.

Las condiciones del sistema de extracción fueron las siguientes:

Parámetro	Condición
Solución de HNO ₃	0,1 N
Temperatura de extracción	150 °C
Tiempo de extracción estático	15 min
Tiempo de extracción dinámico	30 min

3.5.4.5 Validación de la metodología

Para llevar a cabo la validación de la metodología propuesta, se determinaron las siguientes propiedades analíticas: precisión (replicabilidad), límite de detección, sensibilidad y exactitud.

Los resultados del método propuesto bajo las condiciones optimizadas, fueron comparados con aquellos datos entregados por el método EPA de digestión por microondas convencional.

Para complementar el proceso de validación, se utilizó un material de referencia certificado: "Vehicle Exhaust Particulates", Abril, 1987, NIES. Para el proceso de lixiviación, se emplearon 100 mg de muestra en cada análisis.

3.6 Sistema de digestión por microondas

Este sistema corresponde a una metodología desarrollada por la U.S.EPA denominada "Extracción por microondas de filtros de fibra de vidrio", modificada también para extraer filtros de fibra de cuarzo (US-EPA, 1999)

3.6.1 Condiciones de trabajo

A continuación se indican las condiciones en la cual operó el microondas para extraer material particulado de los filtros MP₁₀:

Parámetro	Condición
Tiempo de digestión	10 min
Potencia de trabajo	250 Watts
Presión de trabajo	300 bar
Temperatura de trabajo	150 °C
Tiempo de ventilación	10 min
Tiempo de enfriamiento	10 min

Para la digestión de cada una de las muestras y contramuestras, se tomaron nueve cortes de filtro, esto significa, que en cada análisis el área digerida fue de 13,8 cm².

3.6.2 Reactivos utilizados por muestra

En cada recipiente de teflón donde se realiza la extracción del material particulado desde los filtros, se utilizan los siguientes reactivos:

Ácido	Volumen utilizado
HNO ₃ conc	5 mL
H ₂ O ₂ conc:	1 mL
HClO ₄ conc:	1 mL

3.7 Aplicación de la metodología a muestras reales

Para la aplicación de la metodología, se utilizaron filtros de fibra de cuarzo que fueron proporcionados por el Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente (SESMA) relacionados a una campaña de investigación realizada por esta entidad en Santiago, y que se denominó “Caracterización de Elementos Inorgánicos presentes en el aire de la Región Metropolitana 1997-2000” (SESMA, 2002).

Por otro lado, los filtros seleccionados para ser tratados por la metodología propuesta correspondieron a la comuna de Cerrillos del mes de Julio de los cuatros años en estudio.

3.7.1 Tratamiento de las muestras reales

Los filtros seleccionados para aplicar la metodología a muestras reales sumaban en total 102 filtros, divididos en 16 filtros para el mes de Julio de 1997, 30 para 1998, 29 para 1999 y 27 filtros para el año 2000. Por la cantidad de filtros a analizar, se decidió realizar un promedio de cada mes, tomando un solo corte (con el saca-bocado) por filtro por día muestreado, realizando además una contra muestra y un blanco.

Los resultados obtenidos se expresan en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El tratamiento de los datos se desarrolla de acuerdo a lo expresado en la ecuación 4:

$$Xi = ((E \times 250) \times PM / F) / 1627,2 / A \quad (4)$$

Xi es la concentración del elemento en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

E es la concentración del elemento en $\mu\text{g}/\text{L}$.

250 es el factor de dilución

PM es la fracción de la muestra con respecto al filtro total

F es el número de filtros cortados

1627,2 es el volumen de aire (m^3) impactado en el filtro

A es el factor de conversión de masas a microgramo

Los valores de recuperación (error asociado) obtenidos se calcularon de acuerdo a la ecuación 5:

$$\% \text{ error} = [(\text{Valor obtenido} - \text{valor de referencia}) / \text{valor de referencia}] * 100 \quad (5)$$

3.8 Determinación por ICP-OES

La determinación de los analitos por espectroscopia de emisión óptica acoplado con plasma inducido (ICP), fue realizada en las siguientes condiciones de trabajo (tabla 7):

Tabla 7 Condiciones de trabajo del ICP

Hardware ICP	Especificación
Gas de plasma	Argón
Temperatura plasma	7000 K
Flujo de argón (nebulizador)	16 psi, aprox. 700 mL/min
Gas portador	Nitrógeno
Captación volumen de muestra (promedio)	1,85 mL/min
Entrada-salida del slit	25-75 μm , respectivamente
Voltaje tubo fotomultiplicador	900 V

Las longitudes de onda seleccionadas para la determinación de los analitos por el equipo ICP se muestran en la tabla nº 8. Es necesario mencionar que el criterio para seleccionar los elementos se debió, fundamentalmente, a la posibilidad de análisis que poseía el equipo, en su base de datos, de los analitos en cuestión.

3.8.1 Curva de calibración y control de calidad

Soluciones de multiestándar de cationes de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ más una solución de ácido nítrico al 0,1 % v/v (blanco) fueron utilizadas para realizar la curva de calibración del equipo. Un criterio aceptado en el laboratorio de CENMA para verificar el correcto funcionamiento del equipo, es observar la pendiente obtenida para el arsénico a una longitud de onda de 188,979 nm .

Tabla n° 8 Selección de la longitud de onda para la determinación de los analitos por el ICP.

Elemento	Simbología	Longitud de onda (nm)
Aluminio	Al	308,215
Antimonio	Sb	206.836
Arsénico	As	188,979
Boro	B	249,772
Bario	Ba	493,408
Cadmio	Cd	228,802
Calcio	Ca	317,933
Cobalto	Co	228,616
Cobre	Cu	324,752
Hierro	Fe	238,204
Magnesio	Mg	280.271
Manganeso	Mn	257,610
Molibdeno	Mo	202,031
Plomo	Pb	217,000
Selenio	Se	196,026
Vanadio	V	292,402
Zinc	Zn	213,857

Si la pendiente es superior a 1,0, la calibración es válida y se puede continuar con el análisis; si la pendiente es menor a 1,0, se debe repetir el proceso de calibración previo a una revisión de posibles errores en la operación del equipo. Cuando la calibración ha finalizado, el siguiente paso es la verificación de las concentraciones que entrega el equipo, esto se realiza a partir de un multiestándar de cationes de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ correspondiente a un número de lote distinto a los multiestándar utilizados en la curva de calibración. Después de cumplir satisfactoriamente con la etapa de control de calidad, se puede continuar con el análisis.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Optimización de variables

4.1.1 Selección de la naturaleza y concentración de ácido

Ácido nítrico, clorhídrico y sulfúrico; fueron los tres ácidos seleccionados para comparar sus fuerzas lixiviantes. Electrolitos fuertes, propiedades oxidantes, alto grado de disociación y alta reactividad, fueron los parámetros principales considerados para elegir el ácido a utilizar en el proceso de lixiviación.

Los resultados obtenidos para cada ácido empleado en el proceso de lixiviación se muestran en la tabla 9. Para tres elementos considerados como representativos: arsénico(As), cobre (Cu) y plomo (Pb); se puede apreciar que el HNO₃ a una concentración de 0,1 N es el ácido que más extrae los analitos con respecto a los otros ácidos a la misma concentración. Análogamente, un estudio de concentraciones diluidas del ácido nítrico (10⁻¹, 10⁻² y 10⁻³ N) y de agua pura, demostró que a una concentración 0,1 N es la condición que mayor respuesta se obtiene en relación a la recuperación de la muestra.

Tabla 9 Efecto de la naturaleza y concentración de cada ácido sobre el proceso de lixiviación.

Elemento	Señal relativa*						
	HNO ₃ 0,1 mol/L	HCl 0,1 mol/L	H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L	HNO ₃ 0,1 mol/L	HNO ₃ 10 ⁻² mol/L	HNO ₃ 10 ⁻³ mol/L	Agua pura
As	1,00	0,70	0,46	1,00	0,74	0,61	0,25
Cu	1,00	0,74	0,56	1,00	0,70	0,24	0,14
Pb	1,00	0,35	0,41	1,00	0,70	0,32	0,16

*Las señales fueron normalizadas por la mayor respuesta.

Los datos entregados en la tabla 9 se indican como señales relativas, normalizadas con respecto al ácido que obtuvo una mayor respuesta, para este caso, el ácido nítrico a una concentración 0,1 N.

En la figura 8 se grafican los resultados de los distintos ácidos a las concentraciones ya mencionadas. Para los tres elementos: As, Cu, Pb. El HCl y H_2SO_4 generan una respuesta menor que el ácido nítrico, entre un 70% a un 40%, respectivamente. Las causas que puedan ocasionar esta diferencia pueden deberse a las capacidades oxidantes que tiene el ácido nítrico, el cual tiene la posibilidad de oxidar la materia orgánica que se encuentra en la muestra, favoreciendo las interacciones que permiten liberar al analito desde la matriz sólida. En cambio, ácido clorhídrico y sulfúrico no poseen esta característica oxidante tan marcada como el ácido nítrico, lo que trae como consecuencia una menor eficiencia de lixiviación.

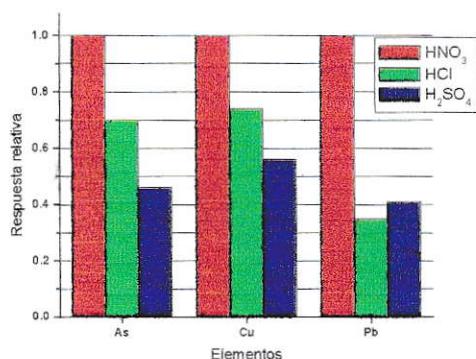


Figura 8 Eficiencia lixiviante de HNO_3 , HCl y H_2SO_4 a una concentración 10^{-1} N

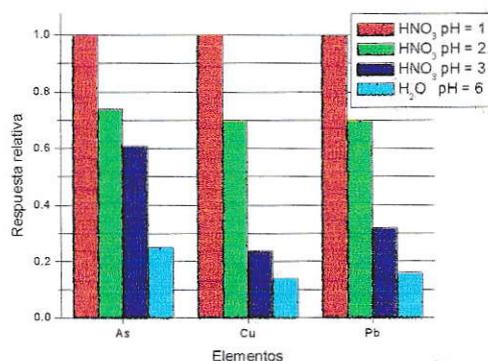


Figura 9 Eficiencia lixiviante del agua a pH = 6 y de HNO_3 a pH = 1, 2 y 3.

Luego de fijar la naturaleza del ácido, se realizó el análisis de concentraciones diluidas. Arbitrariamente se decidió no trabajar con soluciones mayores a 0,1 N; pues dentro de los objetivos principales del trabajo, es no utilizar altas concentraciones de ácidos, para evitar tanto la corrosión de los materiales, como la acumulación de residuos tóxicos.

En otros trabajos (Fernández-Pérez, 1999b), para la lixiviación de metales con agua subcrítica desde una matriz de carbón, se reporta la utilización de ácido nítrico al 4% v/v ($\sim 1N$), y se señala la presencia de elementos no deseables producto de la corrosión del material utilizado (acero inoxidable).

4.1.1.1 Efecto de pH en la eficiencia de lixiviación

En la figura 9 se comparan las fuerzas lixiviantes del agua y del ácido nítrico a distintos pH. Claramente se aprecia que el agua sin estar acidulada, que corresponde a pH muy cercano a 6, no extrae los analitos tan eficientemente como aquellas soluciones que están acidificadas a pH 1, 2 y 3. El aumento de la eficiencia de lixiviación va en orden creciente a medida que el pH se va haciendo cada vez más ácido. Esta tendencia confirma que la adición de ácido a la solución lixivante es fundamental para aumentar la eficiencia de extracción de los analitos. El aumento en la acidez de la solución, trae como consecuencia un aumento de la capacidad oxidante e incremento de la fuerza lixivante de la solución al interior de la matriz.

4.1.2 Efecto de la temperatura de extracción

Los primeros análisis para observar el efecto de la temperatura en el proceso de lixiviación se realizaron con material de acero inoxidable a temperaturas de 50, 100, 150, 200, 250 y 300 °C. Los resultados evidenciaron que sobre los 200 °C, las concentraciones de los elementos metálicos como Aluminio, Cromo, Hierro y Níquel, ente otros; y también de algunos elementos alcalinotérreos como Boro, Bario y Manganeso; se elevaban por sobre los valores que indicaba el método de referencia utilizado (sección 3.6), llegando a obtener recuperaciones por sobre el 1000 %.

Estos resultados claramente indicaban que elementos externos, que no se encontraban en la muestra, se estaban sumando en el proceso de lixiviación. El material de acero inoxidable dentro de su composición posee una alta cantidad de níquel, cromo, hierro y manganeso; y otros elementos traza. Por lo que es altamente probable que los elementos en cuestión provengan de la corrosión que sufre el material por estar expuesto al ácido a altas temperaturas. Indudablemente, continuar con los procesos de lixiviación con el material de acero inoxidable era poco sugerente. De tal manera se buscó un material alternativo al acero, que no tuviese dentro de su composición los elementos que se estaban analizando.

Un material polimérico, utilizado en cromatografía iónica, es el PEEK (poli-éter-éter-cetona), este material es altamente inerte al contacto con soluciones ácidas, sin embargo, la gran desventaja que presenta es que no soporta temperaturas superiores a 200 °C, ya que su estructura comienza a experimentar procesos de dilatación y contracción, por lo que no permite controlar la presión del sistema debido a las fugas que se producen. Por lo tanto, al utilizar el PEEK como material constituyente de la celda de extracción, trae como consecuencia una limitación en la temperatura máxima de trabajo. De esta manera, para evaluar el efecto que produce la temperatura en el proceso de lixiviación se utilizó una temperatura máxima de trabajo de 150 °C.

En la figura 10, se indica el efecto de la temperatura en la eficiencia de lixiviación a 25 , 50, 100 y 150 °C; para distintos analitos. El primer gráfico (10-a) muestra a elementos como aluminio, cobre, hierro y bario. Se observa claramente que al aumentar la temperatura del sistema desde 25 °C hasta 150 °C, la extracción de los analitos aumenta considerablemente.

Figura 10-a)

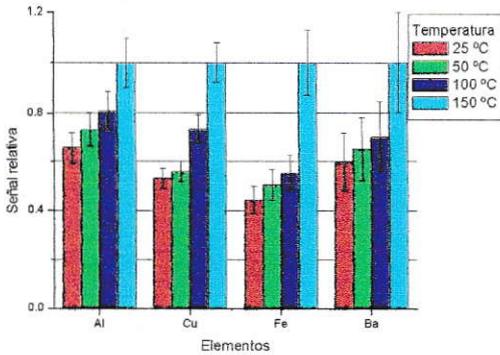


Figura 10-b)

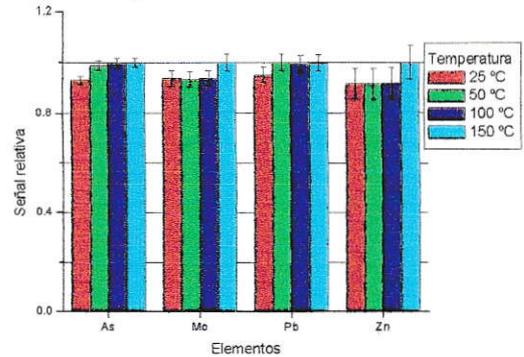


Figura 10-c)

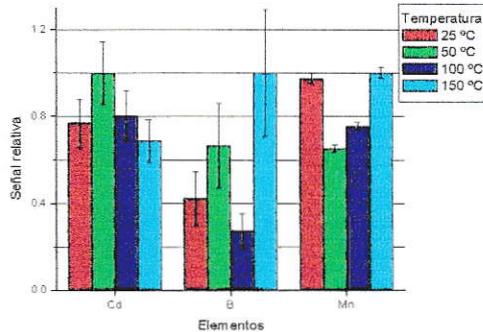


Figura 10 Efecto de la temperatura en el proceso de lixiviación a 25, 50, 100 y 150 °C, para: a) Aluminio, Cobre, Hierro, Bario; b) Arsénico, Molibdeno, Plomo, Zinc; y c) Cadmio, Boro, Manganeseo. Las barras de error se asocian a RSD (n=5).

Para este grupo de analitos se puede apreciar que existe un claro efecto de la temperatura sobre la eficiencia de lixiviación. Entre 25 y 100°C, la eficiencia de extracción no aumenta considerablemente, sin embargo, cuando el sistema se encuentra en condiciones subcríticas (a 150 °C), el aumento es significativo en la eficiencia de extracción. Analizando esta tendencia, se piensa que a temperatura ambiente, la interacción de los analitos con la matriz es muy fuerte, por lo que el rendimiento de extracción es bajo.

Sin embargo, a medida que se va aumentando la temperatura hasta llegar a condiciones subcríticas, estas fuertes interacciones disminuyen considerablemente, por efecto, quizás, de una aceleración en la desorción térmica de los elementos desde la muestra y de la fuerte oxidación que sufre la matriz por el ácido nítrico. Esto cambios, generan una alteración en las fuerzas que están reteniendo al analito con la matriz, permitiendo liberar así una mayor cantidad, obteniendo un alto rendimiento de extracción.

En la figura 10-b, se muestran elementos como arsénico, molibdeno, plomo y zinc. Para este grupo de elementos inorgánicos no se aprecia un efecto claro en la eficiencia de lixiviación con el aumento de la temperatura. Es más, se aprecia que tanto a temperatura ambiente (25 °C) como en condiciones subcríticas (150 °C), los resultados son muy similares, no existiendo una variación considerable en la eficiencia de lixiviación con respecto a un aumento en la temperatura. Este rendimiento, casi constante, para este grupo de analitos, implicaría que la temperatura no es una variable fundamental para aumentar la eficiencia de lixiviación, ya que a temperatura ambiente se puede extraer casi la misma cantidad de analitos que a 150 °C. Tal vez, estos analitos no se encuentren unidos a la matriz tan fuertemente como los elementos del primer grupo (figura 10-a), por lo que pueden estar solo adsorbidos en la superficie de las partículas de la matriz. Esto significa que para obtener un alto rendimiento de extracción, bastaría extraer a temperatura ambiente o a 50 °C, ya que en este caso, la adición de ácido nítrico (aumento de la fuerza oxidante) es suficiente para extraer cuantitativamente los analitos. La naturaleza metálica, no metálica o metaloide de los elementos puede ser una variable a considerar para poder explicar de mejor manera el comportamiento de las recuperaciones obtenidas.

Pero es cierto también, que dentro de la matriz, estos elementos se pueden encontrar presentes en distintas formas siendo difícil poder identificar que especies se encuentran en la matriz. Por ejemplo, para aquellos elementos que no variaban significativamente con el aumento de la temperatura (figura 10-b), se puede pensar que se encontraban en forma de nitratos (para plomo y zinc), molibdatos o arseniatos solubles en ácido, ya que estas especies se solubilizan a temperatura ambiente. En cambio, especies que están muy ligadas a la matriz y que son poco solubles en agua en condiciones normales, podrían aumentar su solubilidad en un estado subcrítico, elevando considerablemente la eficiencia de extracción.

En la figura 10-c, se indican los efectos de la temperatura para cadmio, boro y manganeso. Si los puntos de temperatura a 25 °C para manganeso y 100 °C para boro, son considerados como errores experimentales, se puede interpretar que un aumento en la temperatura implica una mayor eficiencia de lixiviación, teniendo estos dos analitos un comportamiento similar al grupo de la figura 10-a. Sin embargo, el error asociado es bajo (alta reproducibilidad), por lo que no es completamente atribuible que los puntos alejados correspondan a algún tipo de errores metodológico o de procedimiento. Por lo tanto, para dar una segunda interpretación, se debe enfatizar nuevamente en las características que poseen los analitos.

Por ejemplo, el manganeso podría encontrarse como sulfato (Kubátová y col., 2002), el cual es soluble en agua a temperatura ambiente. Después de los 25 °C, el rendimiento de lixiviación de este analito puede verse afectado cuando se aumenta la temperatura, ya que procesos de desorción y adsorción térmica pueden verse involucrados en el proceso de extracción, sobretodo, cuando el agua se encuentra en condiciones subcríticas.

Para Boro, la baja reactividad que presenta frente al agua, sumado a una baja concentración existente en las muestras analizadas (del orden de $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$), son factores que pueden ser determinantes para la interpretación de los resultados obtenidos.

En cambio, para cadmio, las concentraciones existentes en las muestras se encontraban muy cerca del límite de detección ($1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3 * 10^{-3}$), por lo que es muy probable que existan errores instrumentales asociados a los resultados obtenidos para este elemento.

Luego de establecer que la temperatura óptima de trabajo es a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, inmediatamente surge la pregunta sobre lo que ocurre a temperaturas mayores en la eficiencia de extracción de los analitos. Puede ser, quizá, que a 200 o $300 \text{ }^\circ\text{C}$, aumente considerablemente la extracción de los analitos en este tipo de matrices.

Sin embargo, investigadores como Fernández-Pérez y Col. (1999-a, 1999-b), señalan que la temperatura óptima para extraer elementos inorgánicos, como arsénico, aluminio y magnesio desde carbón; es de $180 \text{ }^\circ\text{C}$; y Kubátová y Col. (2002), establece que a temperaturas superiores a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, elementos como manganeso, hierro y zinc presentan una disminución en el rendimiento de extracción.

Aunque no son evidencias categóricas, las observaciones de las referencias indicarían que la temperatura elegida como óptima en este trabajo, se encontraría muy cercana a las temperaturas seleccionadas en las referencias mencionadas.

4.1.3 Efecto del tiempo de extracción

4.1.3.1 Tiempo de extracción estático

El tiempo de extracción estático se denomina cuando la válvula de paso (figura 7) se encuentra en posición “cerrada”, no existiendo circulación de fluido.

La incorporación de esta variable radica en la posibilidad de mejorar la recuperación del analito manteniendo la muestra en contacto con el eluyente o extractante, aprovechando las propiedades de interacción en la superficie de la partícula entre analito y solvente.

De esta manera se realizaron análisis con distintos tiempos estáticos de 0, 1, 5, 10 y 15 min. Las figuras 11, 12 y 13; muestran el efecto que posee la incorporación de la variable de tiempo estático en la eficiencia del proceso de lixiviación. Observando cada gráfico de los elementos extraídos, como primera impresión, esta variable afecta insignificadamente la lixiviación de los analitos, porque cuando se aumenta el tiempo estático, la eficiencia de lixiviación solo se incrementa levemente; excepto para boro, que muestra una disminución.

Al igual que en el efecto de la temperatura (figura 10), el boro muestra un comportamiento distinto al resto de los analitos (más adelante se discutirán esta y otras anomalías).

De esta manera, se podría pensar en no utilizar esta variable para así disminuir el tiempo neto de extracción (sumatoria entre tiempo estático y dinámico), y hacer que el proceso de lixiviación sea más rápido sin desfavorecer mayormente el rendimiento (método screening).

Sin embargo, la aplicación del tiempo estático fue imperativo para obtener una buena precisión del método. La desviación estándar relativa (RSD) para la respuesta del tiempo estático entre 0-5 min, 5-10 min y 10-15 min; fueron disminuyendo desde 19, 14 y 5 %, respectivamente. Por lo tanto, un tiempo estático de 15 min fue seleccionado para seguir realizando los estudios posteriores.

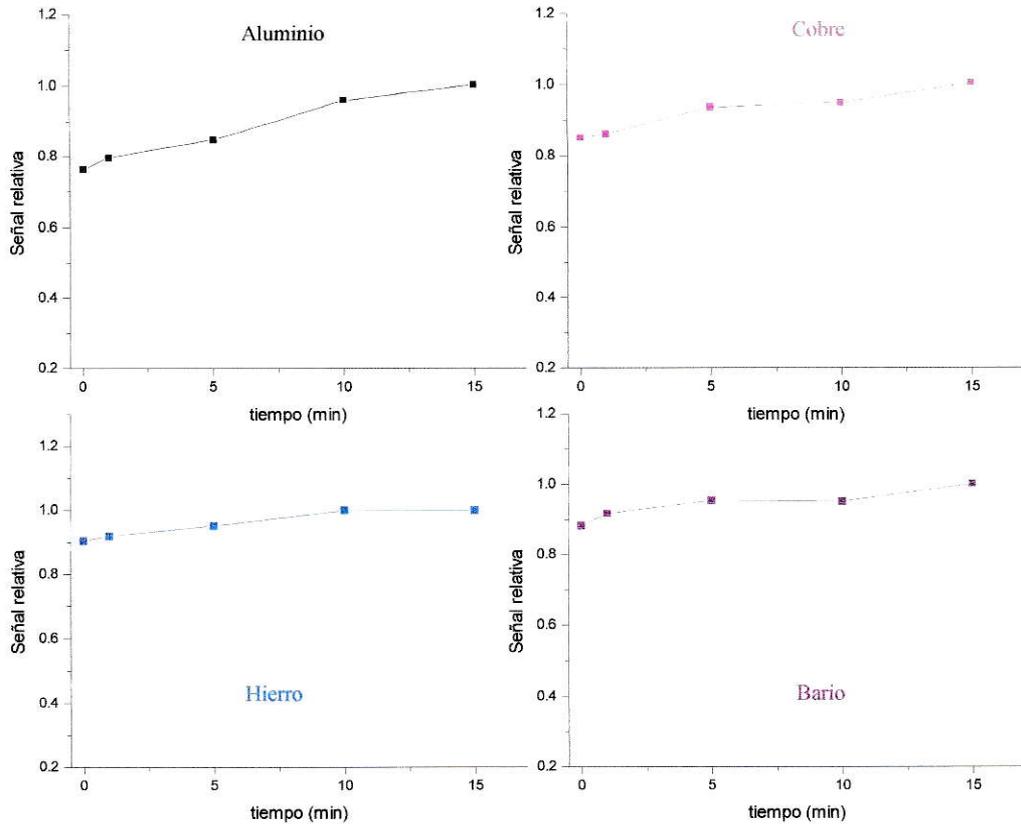


Figura 11 Efecto del tiempo estático en el proceso de lixiviación a 0, 1 5, 10 y 15 min; para Aluminio, Cobre, Hierro y Bario.

El mejoramiento de la precisión del método al aumentar el tiempo estático de extracción, puede deberse a la disponibilidad, o potencialidad, que tenga el analito en la matriz para poder ser extraído.

Richter y col. (2003), señalan que para extraer cuantitativamente un grupo de pesticidas desde una matriz de suelo enriquecida, no es necesario incluir el tiempo estático ya que no se aumenta la eficiencia de extracción, ni tampoco varía la reproducibilidad del método.

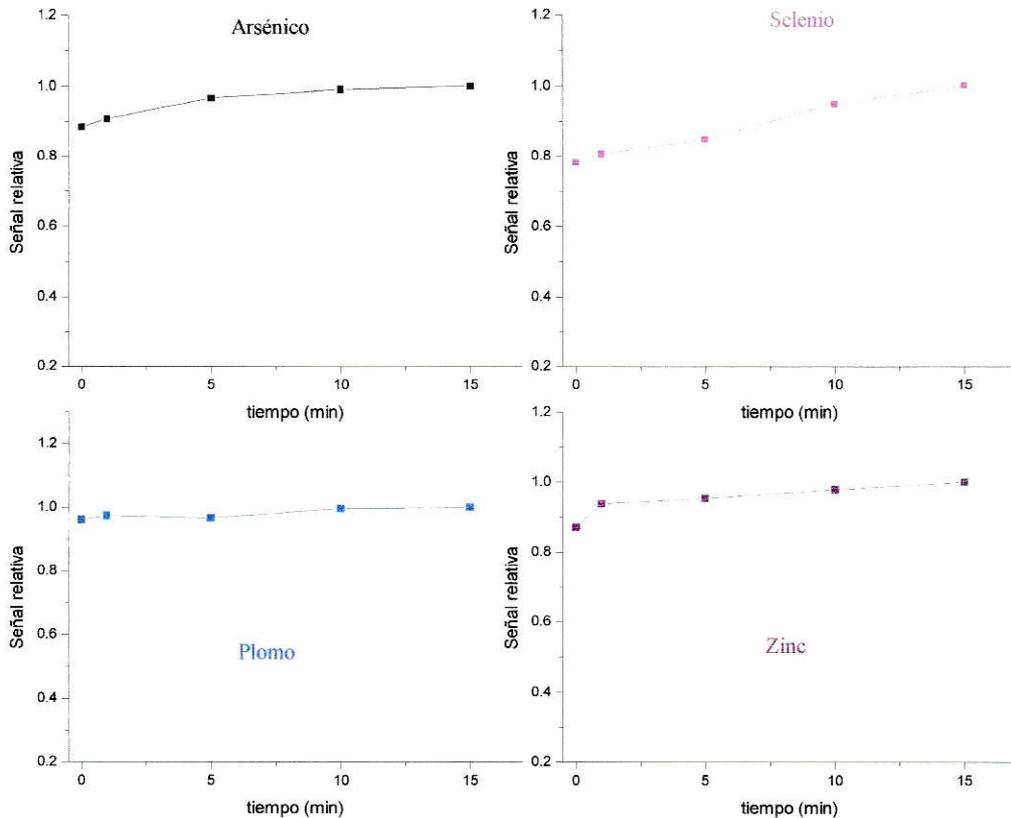


Figura 12 Efecto del tiempo estático en el proceso de lixiviación a 0, 1 5, 10 y 15 min; para Arsénico, Selenio, Plomo y Zinc.

Al ser muestras enriquecidas, se piensa que las interacciones entre los analitos y la matriz no son tan fuertes, facilitando el proceso de extracción, no siendo necesario establecer un tiempo de “reposo” para que interaccionen el eluyente y el analito.

En este trabajo se ha utilizado una matriz aérea de material particulado real (filtros MP₁₀), por tanto, y utilizando el mismo criterio expuesto en el ejemplo anterior, debería suceder que los analitos deberían encontrarse mayormente compenetrados en la matriz, siendo más difícil su extracción.

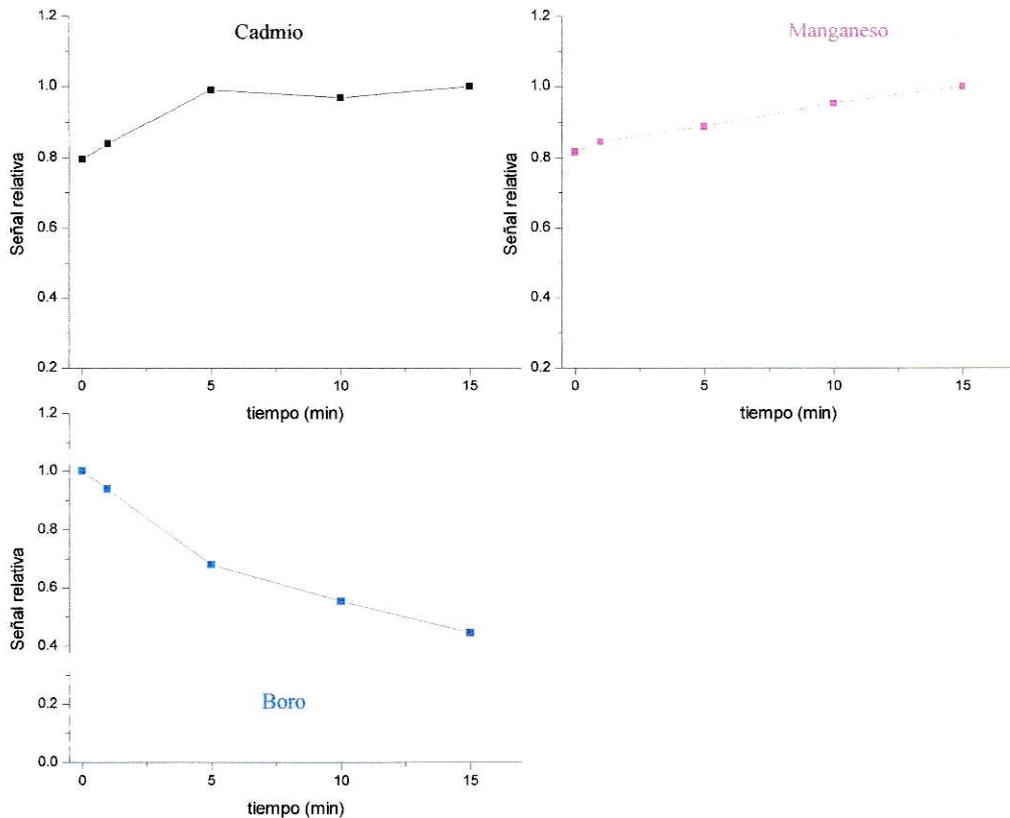


Figura 13 Efecto del tiempo estático en el proceso de lixiviación a 0, 1 5, 10 y 15 min; para Cadmio, Manganeso y Boro.

De esta manera, incluir un tiempo estático para que el eluyente pueda extraer con mayor eficiencia los analitos absorbidos y/o adsorbidos a la matriz, se hace un procedimiento relevante.

Por otro lado, es necesario considerar también la distribución y posición en la cual se encuentra la muestra, al interior de la celda de extracción, al momento de entrar en contacto con el eluyente. Hay que recordar que las submuestras ingresadas en la celda (sección 3.5.2) correspondían a una sección del filtro, siendo un solo lado de este, la zona de contacto “directa” del particulado con el eluyente.

De esta manera, si la cara “impactada” del filtro no queda bien dispuesta para el contacto con el eluyente, no se va a poder realizar una buena extracción. Por lo tanto, si se adiciona el tiempo estático al proceso de lixiviación, se asegura que los filtros dispuestos al interior de la celda, se van a encontrar en contacto en un 100 % con el eluyente, indistintamente sea su distribución en la celda, permitiendo aumentar considerablemente la precisión del método.

4.1.3.2 Tiempo de extracción dinámico

En todo el proceso de optimización, las variables analizadas anteriormente fueron estudiadas usando un tiempo dinámico constante de 30 min. Adicionalmente, fue observado que el tiempo dinámico es una variable muy importante que favorece el proceso de extracción. En este contexto, cuando el tiempo dinámico disminuye de 30 a 15 min, se aprecia una disminución en la extracción (figura 14).

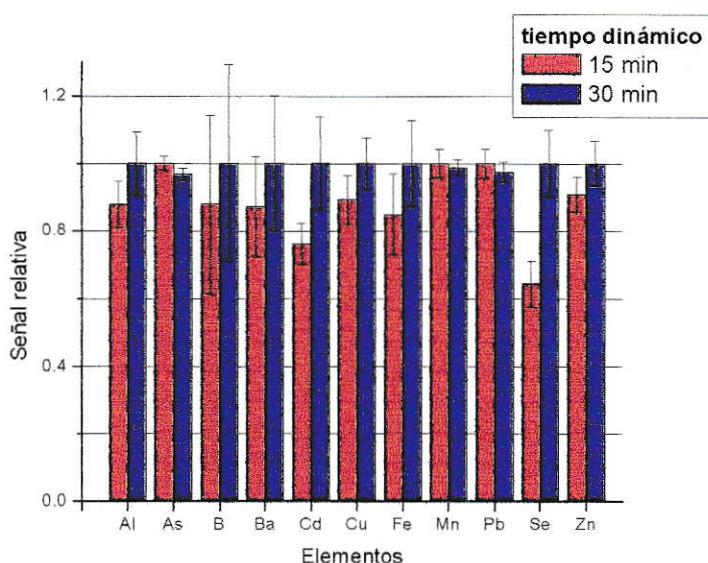


Figura 14 Efecto del tiempo dinámico sobre la eficiencia del proceso de lixiviación a 15 y 30 min

Para analitos como aluminio, cadmio, cobre, hierro, selenio o zinc; el rendimiento de la extracción disminuye considerablemente cuando se reduce el tiempo dinámico, sin embargo, para otros analitos como arsénico, manganeso o plomo; la disminución del tiempo no es significativo en el rendimiento de extracción. Esto demuestra que existen elementos que se pueden extraer en un tiempo menor, dando la posibilidad de reducir los tiempos de análisis. Estos elementos que se extraen a un menor tiempo, puede que se encuentren menos retenidos al interior de la matriz, encontrándose más disponibles para su separación. Esta afirmación puede ser consecuente para los elementos como arsénico y plomo, que recordemos, para las variables anteriormente analizadas, de temperatura (figura 10-b) y de tiempo estático (figura 12), estas no influyen considerablemente en los rendimientos de extracción.

Esto sugiere entonces que para poder obtener buenas extracciones para estos elementos, no sería necesario elevar la temperatura a un estado subcrítico, sino que bastaría solo acidular el agua con un buen agente oxidante (en este caso HNO_3).

En cambio, para otros elementos como selenio, cadmio o cobre; es absolutamente necesario tener un mayor tiempo de extracción dinámico para poder separarlos de la matriz.

Si una determinada problemática requiere solo de la determinación de Arsénico y Plomo, para fines cuantitativos, se podría utilizar un tiempo dinámico menor.

En la etapa de validación de la metodología (sección 4.2), se discutirá si los tiempos dinámicos de extracción propuestos sirven para propósitos cuantitativos.

4.1.4 Caudal de agua acidulada

Esta variable se manejó considerando el grado de perturbación que sufre la muestra cuando entra en contacto con el eluyente en la celda de extracción. Puede considerarse que cuando el caudal es lento, la muestra sufre una perturbación pequeña, ya que la fuerza de contacto del eluyente al entrar en contacto con la muestra es baja. En cambio, cuando se aumenta el caudal, la fuerza eluyente es mayor, ocasionando que al momento de entrar en contacto con la muestra, esta última se verá perturbada mucho más, generando que puedan liberarse más fácilmente los analitos que se encuentran retenidos en la matriz.

La figura 15 muestra el efecto del caudal sobre la eficiencia en el proceso de extracción de los analitos a caudales de 1, 2 y 3 mL/min.

Comparando cada elemento extraído a caudales diferentes, se puede apreciar que la variación del caudal de agua subcrítica acidulada no afecta fuertemente el proceso dinámico de extracción de los analitos. Para aluminio, bario o cobre; un caudal de 1 o 2 mL/min generan la mejor respuesta de extracción; en cambio para arsénico, plomo o zinc, caudales de 2 o 3 mL/min son mas eficientes. Por efectos de reproducibilidad del método, un caudal de 2 mL/min fue elegido al presentar una mayor precisión con respecto a los otros caudales.

Como es de suponerse, un variación en el caudal trae un cambio en la presión del sistema, es por eso que el control de la presión en el sistema juega un papel fundamental para llevar a cabo el proceso de lixiviación.

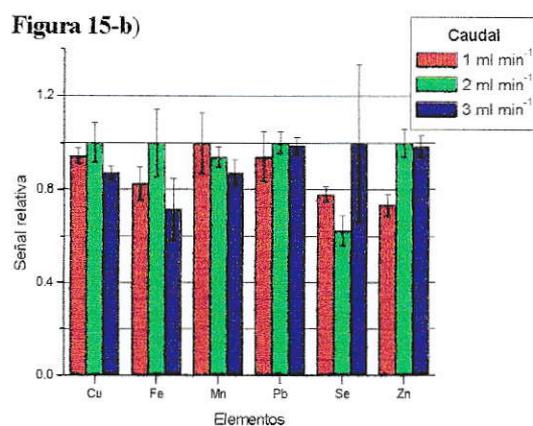
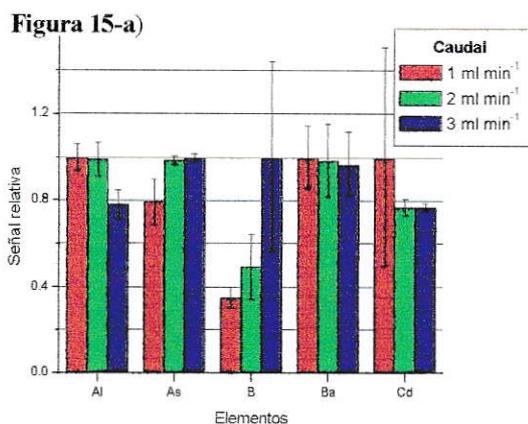


Figura 15 Efecto del caudal en el proceso de lixiviación a 1, 2 y 3 mL/min; para: a) Aluminio, Arsénico, Boro, Bario, Cadmio y b) Cobre, Hierro, Manganeso, Plomo, Selenio, Zinc.

Por tal razón se mantuvo en el sistema un máximo de presión 3000 psi para evitar problemas de fuga; y un mínimo de 1000 psi para que el fluido no pasara a un estado gaseoso. A través de la válvula de apertura y cierre se controló la presión de manera manual.

Como se viene haciendo una tendencia en toda esta etapa de optimización de variables, el boro ha sido el único elemento que no presenta una tendencia o un comportamiento entendible como resto de los otros analitos en cada etapa de optimización de variables.

El alto límite de detección del equipo ICP y las bajas concentraciones de este elemento en las muestras analizadas, aumentan considerablemente los errores de la medición analítica. La naturaleza del elemento y la forma en que se encuentre al interior de la matriz también puede ser un factor a considerar para explicar la singularidad de este elemento.

4.2 Ventajas y desventajas del sistema propuesto

A través de todo el desarrollo del trabajo, se ha podido comprobar “in situ” las facilidades e inconveniencias que se han ido generando al implantar la metodología de lixiviación con agua subcrítica acidulada. A continuación se mencionan las ventajas y desventajas más importantes observadas en el sistema propuesto.

a) Ventajas

- Minimización en el uso de ácidos concentrados, evitando la exposición a la inhalación de gases tóxicos.
- Facilidad en la preparación y tratamiento de las muestras.
- Minimización en la manipulación de la muestra, evitando su contaminación.
- Facilidad en las etapas de disposición de muestra en la celda de extracción, en el proceso de lixiviación, en la recolección de la muestra y en la posterior lectura en el equipo ICP

b) Desventajas

- Las altas temperaturas y presiones ocasionaban problemas de corrosión de material y filtración del fluido en pleno proceso de extracción.
- Dificultades técnicas al intentar obtener material inerte no corrosivo que pueda soportar temperaturas superiores a los 200 °C.
- La celda de extracción al ser de pequeño diámetro, impedía una rápida limpieza después del proceso de extracción.

4.3 Validación de la metodología

Para llevar a cabo la validación de la metodología propuesta, se determinaron las siguientes propiedades analíticas: precisión (replicabilidad), límite de detección, sensibilidad y exactitud. En la tabla 10 se muestran los resultados para cada elemento. Tanto para los valores obtenidos por el método subcrítico, como para los valores de exactitud y precisión; se hace la diferencia entre los dos tiempos de extracción dinámico empleados: 15 y 30 min.

Cuando el tiempo dinámico disminuye de 30 a 15 minutos, los más bajos rendimientos de los analitos disminuyen desde 73-80 % a 51-64 %. En otras palabras, un tiempo mínimo de 30 minutos es recomendable para propósitos de extracciones cuantitativas, porque en esta instancia las recuperaciones son siempre superiores al 73 %, con una precisión bastante aceptable. Por otro lado, una extracción con un tiempo dinámico de tan solo 15 minutos, es suficiente para propósitos de screening, considerando una recuperación mínima de los analitos de un 51 %.

Como se ha mencionado anteriormente, la reproducibilidad del método depende principalmente de la incorporación del tiempo estático. Por tal motivo no se aprecia mayor diferencia en la precisión en los distintos tiempos de extracción dinámico.

Es necesario mencionar que para algunos elementos como arsénico, cadmio, cobre, plomo y zinc; el proceso de lixiviación obtuvo un rendimiento positivo en comparación con el método de referencia.

Tabla 10 Propiedades analíticas método de lixiviación con agua subcrítica acidulada. Condiciones: HNO₃ 0,1 N, temperatura 150 °C, tiempo estático 15 min, caudal 2 ml/min.

Elemento	Método	Método		Exactitud		Precisión		Sensibilidad (ug/m ³)	Límite de Detección (ug/m ³)*10 ⁻³
	Referencia	Subcrítico		error		RSD			
	(ug/m ³)*10 ⁻³	(ug/m ³)*10 ⁻³		%		%			
		15 min	30 min	15 min	30 min	15 min	30 min		
Al	682,8	438,8	499,3	-35,7	-26,9	7,81	9,63	2,9x10 ⁻⁵	32,4
As	160,5	200,3	193,8	+24,8	+20,8	2,14	1,86	4,1x10 ⁻⁴	13,9
B	32,5	25,4	28,9	-21,8	-11,2	30,29	29,08	6,7x10 ⁻⁶	24,9
Ba	12,7	10,9	12,5	-14,4	-1,7	17,27	20,04	5,9x10 ⁻⁷	4,3
Cd	2,13	1,6	2,14	-24,0	+0,6	8,20	14,01	1,1x10 ⁻⁵	1,1
Cu	258,3	233,9	262,1	-9,5	+1,5	8,23	7,67	2,7x10 ⁻⁶	6,7
Fe	933,2	726,8	857,0	-22,1	-8,2	14,22	12,92	4,6x10 ⁻⁶	9,2
Mn	18,6	16,8	16,6	-9,6	-10,6	4,34	2,40	1,0x10 ⁻⁶	1,9
Pb	73,4	86,1	83,9	+17,3	+14,3	4,37	3,22	3,8x10 ⁻⁴	3,7
Se	7,5	3,8	5,9	-49,8	-21,2	10,50	10,14	2,4x10 ⁻⁴	4,9
Zn	44,7	64,5	71,0	+44,3	+58,7	5,73	6,76	6,6x10 ⁻⁶	7,8

Los datos en **negrita** representan los tiempos dinámicos empleados.

Los errores positivos en la tabla 10, indicarían que el método propuesto extrae más cantidad de elementos que el método de referencia.

Especial atención merecen los valores de límite de detección de cada elemento, especialmente para boro, cadmio y selenio; las cuales se encontraban muy cercanos a los valores de concentraciones obtenido, por lo tanto son un factor muy importante a considerar al momentos de explicar el comportamiento de los distintos analitos.

Por otro lado, los valores de referencia fueron obtenidos por análisis realizados con anterioridad a través del método EPA de digestión por microondas, por lo tanto, estos valores de referencia podrían tener un error de medición superior (al ser realizado por otro analista), a que si se hubiese realizado la validación de la metodología con un material certificado.

Por tal motivo, para complementar el proceso de validación, se utilizó el material certificado de referencia NIES (sección 3.5.4.5).

4.3.1 Análisis con material certificado NIES

En la tabla 11, se muestran las concentraciones de los distintos elementos que contenía el material certificado NIES, y se indican también, los resultados obtenidos por la metodología de lixiviación propuesta. Los elementos como aluminio, calcio, magnesio y zinc, se presentan en % p/p; arsénico, cobalto, cobre, plomo, antimonio y vanadio en $\mu\text{g/g}$.

Las condiciones empleadas fueron aquellas que se consideraron como óptimas para la extracción cuantitativa de los elementos.

Tabla 11 Valores analíticos para NIES y para el método con agua subcrítica acidulada. Condiciones: HNO_3 0,1N, $t^\circ = 150$ °C, $t_{\text{est}} = 15$ min, $t_{\text{din}} = 30$ min, caudal = 2 mL/min

Elemento	Material Certificado ($\mu\text{g/g}$)	Método Subcrítico ($\mu\text{g/g}$)	Exactitud error (%)
As	2,6	1,56	-39,8
Co	3,3	1,24	-62,42
Cu	67	50	-25,37
Pb	219	183	-16,43
Sb	6	0,7	-88,33
V	17	9,8	-42,35
Elemento	Material Certificado % p/p	Método Subcrítico % p/p	Exactitud error %
Al	0,33	0,08	-75,75
Ca	0,53	0,43	-18,87
Mg	0,101	0,065	-35,64
Zn	0,104	0,103	-0,96

A diferencia de la muestra utilizada como referencia, la lixiviación del material certificado presenta rendimientos inferiores al 100 %. Sin embargo, y a pesar de que las condiciones de extracción están dadas para propósitos cuantitativos, las recuperaciones obtenidas (excepto para el zinc) fueron menores en comparación con las muestras del material certificado. Probablemente, uno de los factores que pudiese haber afectado el menor rendimiento en la extracción es el largo tiempo de almacenaje que posee el material certificado (desde Abril de 1987), lo que puede traer como consecuencia que las interacciones existentes entre los analitos y la matriz se hayan intensificado considerablemente desde que se almacenó el material. No obstante, se ha pensado que la razón principal para explicar este menor rendimiento de lixiviación es el cambio de matriz, ya que el origen del material certificado pertenece a la emisión de particulado (en polvo) por combustión de vehículos, en cambio las muestras de referencia correspondían a filtros MP₁₀. Los resultados del proceso de lixiviación obtenidos en % de recuperación, se grafican en la figura 16.

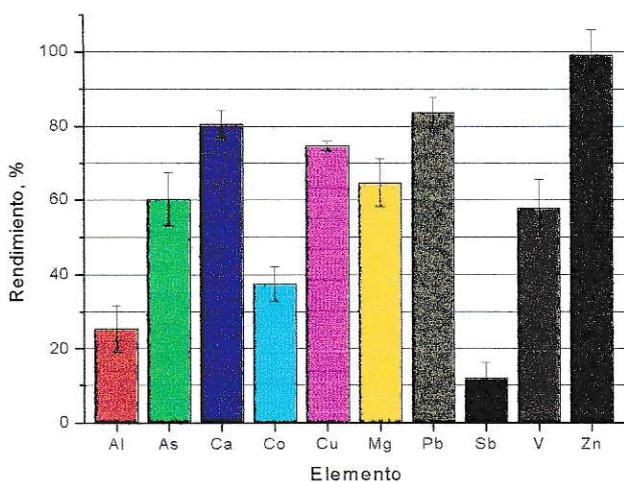


Figura 16 Lixiviación de elementos desde material certificado NIES, 1987.
Condiciones: HNO₃ 0.1 N, 150 °C, 2 ml/min, 15 min estático, 30 min dinámico

4.4 Aplicación de la metodología a muestras reales

Para la aplicación de la metodología, se utilizaron filtros proporcionados por el SESMA relacionados a una campaña de investigación realizada por esta entidad en Santiago, y que se denominó “Caracterización de Elementos Inorgánicos presentes en el aire de la Región Metropolitana 1997-2000”. Como ya se mencionó en la sección 3.7 (materiales y métodos), los filtros seleccionados correspondieron a la estación de Cerrillos del mes de Julio de los cuatros años en estudio.

En un primer intento, los análisis realizados se centraron en los siguientes elementos: Cadmio, Manganeseo, Zinc, Cobre, Plomo y Arsénico; para así, poder comparar los resultados entregados por SESMA y los obtenidos por la técnica de lixiviación con agua subcrítica acidulada (Tabla 12).

Tabla 12 Concentración de los elementos analizados por el método propuesto y los entregados por SESMA para la estación de Cerrillos del mes de Julio período 1997-2000

Elementos	Método propuesto $\mu\text{g}/\text{m}^3$				SESMA $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
	1997	1998	1999	2000	1997	1998	1999	2000
Cd	0,0071	0,0051	0,0060	0,0069	0,0025	0,0023	0,0030	0,0025
Mn	0,08	0,07	0,03	0,05	0,018	0,020	0,019	0,019
Zn	0,8	0,42	0,20	0,42	0,30	0,25	0,16	0,26
Cu	0,42	0,24	0,18	0,17	0,22	0,16	0,13	0,11
Pb	1,62	0,98	0,60	0,41	0,69	0,48	0,36	0,26
As	0,18	0,14	0,20	0,090	0,0078	0,0098	0,008	0,0057

En la figura 17 se grafican las concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada elemento, obtenidos por la metodología propuesta (figura 17-a) y de los valores entregados por SESMA (figura 17-b).

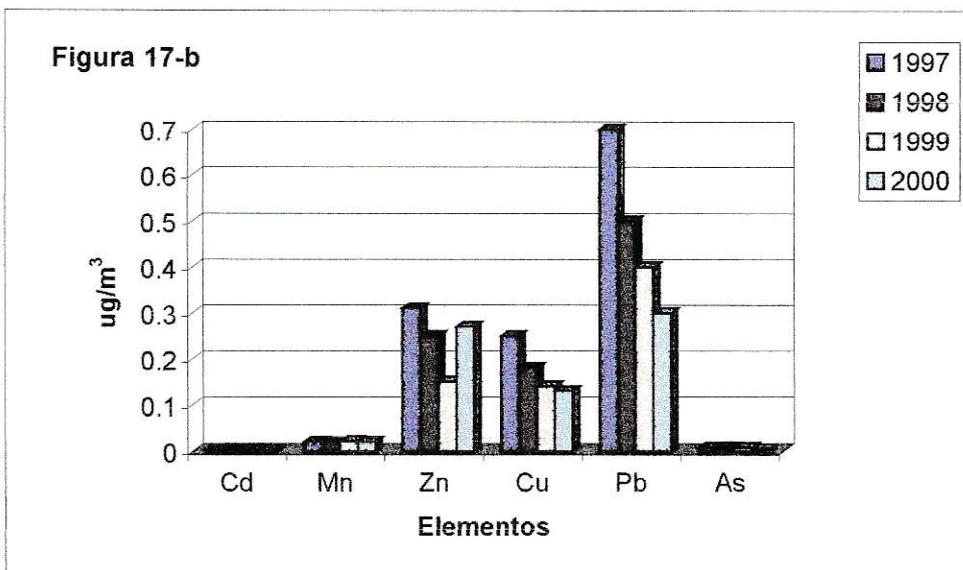
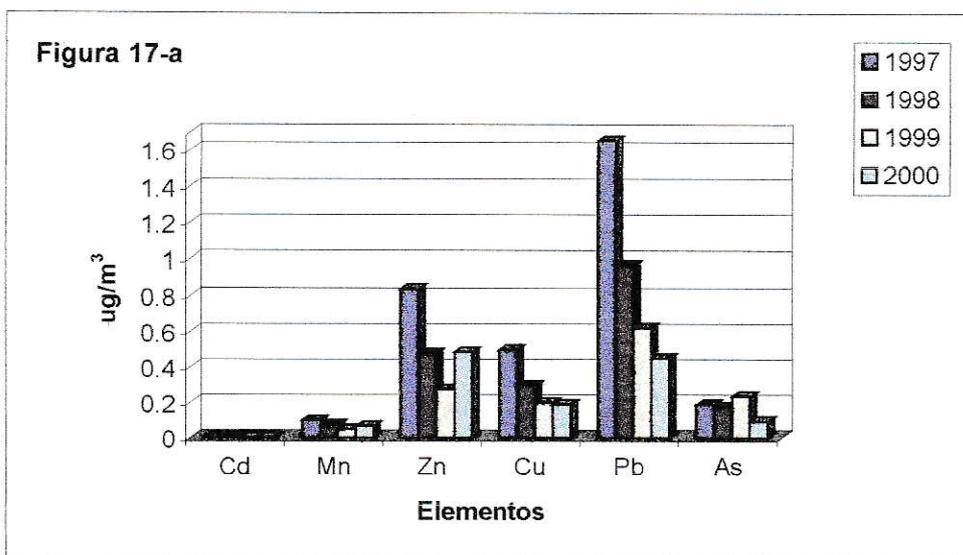


Figura 17 Concentraciones de elementos inorgánicos desde filtros MP_{10} de la estación de Cerrillos del mes de Julio, período 1997-2000; obtenidos por: a) Lixiviación con agua subcrítica acidulada y b) proporcionados por SESMA.

SESMA indica que los valores reportados fueron obtenidos mediante análisis basados en la metodología oficial EPA de digestión ácida por microondas, y posterior análisis por absorción atómica.

Para la lixiviación de los elementos con agua subcrítica acidulada, las condiciones en las cuales se realizaron las extracciones fueron aquellas consideradas como óptimas (sección 4.2), con la sola modificación de que el tiempo dinámico de extracción fue disminuido a 15 minutos.

Según como se aprecia en la tabla 12, para los elementos Zinc, Cobre y Plomo; los resultados obtenidos por el método propuesto presentan valores de concentración superiores a los entregados por SESMA, sin embargo, se encuentran en el mismo orden de magnitud de concentración.

Para Cadmio y Manganeso, las concentraciones existentes son muy bajas, encontrándose en el orden de 10^{-3} y 10^{-2} $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. De igual forma, estas bajas concentraciones fueron reproducidas por la técnica de agua subcrítica, y no poseen mayores diferencias que los valores indicados en la tabla 12. Además el comportamiento de todos los elementos (excepto arsénico) a través de los cuatro años en estudio es muy similar a los que reporta SESMA, tal como lo indica la figura 17.

Es imperativo dejar en claro que el propósito fundamental de la aplicación de este método de lixiviación a los filtros MP_{10} , es el de poder realizar un análisis de tipo *screening* (al reducir los tiempos de análisis) para establecer que tipo de elementos están presentes en este material particulado y en que rango de concentraciones (orden de magnitud) se encuentran, observando, además, las similitudes y diferencias existentes con los valores entregados por SESMA. De esta manera, es razonable encontrar que las concentraciones de los elementos, obtenidos por el método subcrítico, no sean exactos (aunque se mantienen siempre en la misma escala de concentración).

Además se debe recordar que los análisis se realizaron con un solo corte del sacabocado de cada filtro empleado, a distinción de los datos de SESMA que se utilizó la mitad del filtro. Sin embargo, y a pesar de lo mencionado anteriormente, la rapidez con que se obtuvieron los resultados, y considerando que las tendencias de comportamiento fueron muy similares, se puede concluir que el análisis con esta técnica alternativa es válida para realizar estudios de caracterización de elementos inorgánicos presentes en MP_{10} .

El caso del arsénico es especial, porque los valores obtenidos por la técnica propuesta es dos órdenes de magnitud mayor que los entregados por el SESMA (10^{-1} contra 10^{-3} $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente), lo que invalidaría completamente el uso del método con agua subcrítica para extraer arsénico. Sin embargo, Ulriksen y col., 1997; en un estudio sobre la concentración de arsénico en MP_{10} en Chile, señalan que en Santiago, los valores promedio no disminuyen de $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y que en localidades urbanas con influencia industrial, las concentraciones superan los $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. De esta manera, y considerando que la comuna de Cerrillos está fuertemente influenciada por la actividad industrial, es muy probable que los valores de concentración de arsénico obtenidos por SESMA, sean mayores a los entregados en su informe, no permitiendo realizar una comparación representativa sobre la evolución de este elemento entre los años 1997 y 2000.

Por último, y aprovechando la capacidad de análisis multielemental del equipo ICP, se estudiaron otros elementos como aluminio, boro, bario, hierro, molibdeno, selenio y vanadio (tabla 13), que no fueron considerados por SESMA, seguramente para no extenderse más en el tiempo de análisis, o por que no representaban mayor riesgo para la salud de las personas.

Tabla 13 Concentración elementos no considerados por SESMA en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Elementos	1997	1998	1999	2000
Al	0,9956	0,8912	0,6535	0,6412
B	0,2532	0,1946	0,1745	0,2201
Ba	0,1700	0,1277	0,1321	0,1305
Fe	1,5686	1,2566	1,0209	1,1781
Mo	0,0512	0,0172	0,0495	0,0364
Se	0.0061	0.0047	0.0037	0.0041
V	0.2737	0.1129	0.1185	0.1243

De esta manera, los valores de la tabla 13 (que se grafican la figura 18) demuestran que, en promedio, los índices de concentración de los elementos en cuestión han ido disminuyendo paulatinamente desde 1997 al año 2000, debido principalmente a que la concentración del MP_{10} , en su conjunto, se ha reducido a lo largo de este período, ya que además, ha existido una creciente intervención por parte de las autoridades para controlar los episodios de contaminación atmosférica en la ciudad de Santiago.

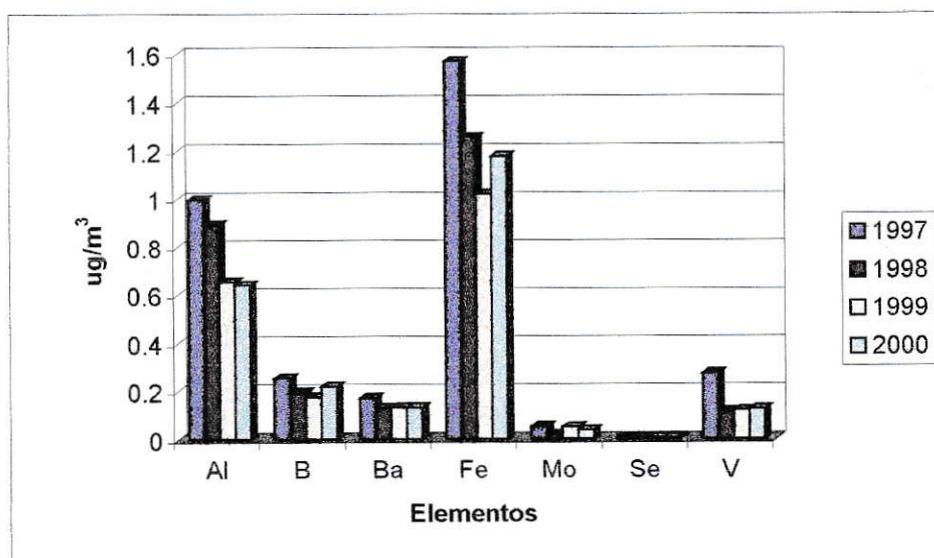


Figura 18 Concentración de Al, B, Ba, Fe, Mo, Se y V en MP_{10} de la estación de Cerrillos del mes de Julio, período 1997-2000.

5 CONCLUSIONES

Después de haber realizado las etapas de optimización de variables y la validación de la metodología para el proceso de lixiviación de elementos inorgánicos con agua subcrítica acidulada, se ha concluido lo siguiente:

- Entre los tres ácidos comparados, HNO_3 , HCl y H_2SO_4 , el ácido nítrico presenta una mayor eficiencia en la extracción de los analitos. Adicionalmente, un análisis de pH (soluciones de pH = 1, 2, 3 y 6) indicó que mientras más ácida sea la solución lixivante, mayor es la respuesta a la extracción de los analitos. Por lo tanto, el HNO_3 0,1 N (pH = 1) fue seleccionado como la solución lixivante para realizar los análisis. La capacidad oxidante del ácido nítrico frente a la materia orgánica contenida en la matriz, favorece considerablemente las interacciones que permiten liberar los analitos desde la muestra sólida. Aumento en la oxidación y aumento de la fuerza lixivante al interior de la matriz, son propiedades que se potencian al agregar ácido a la solución extractora.
- La alta corrosividad que alcanza el ácido nítrico en condiciones subcríticas, no permite utilizar el acero inoxidable como material constituyente del sistema de lixiviación para extraer elementos inorgánicos, debido principalmente, a que se liberan componentes desde el material, que contaminan la muestra.
- El material de PEEK utilizado en el proceso de lixiviación no permite trabajar a temperaturas superiores a 200 °C, sin embargo, esta desventaja se compensa con la posibilidad de incrementar la cantidad de analitos que se puedan analizar, al ser el material químicamente inerte.

- Para elementos como aluminio, cobre, hierro y bario; existe un claro aumento en la respuesta de lixiviación a medida que se incrementa la temperatura, siendo la mayor respuesta a 150 °C. Para elementos como arsénico, molibdeno, plomo y zinc; el aumento en la respuesta de lixiviación no es significativo con respecto a la variación de la temperatura desde 25 a 150 °C. En cambio, para cadmio, boro y manganeso, no se aprecia una tendencia clara. Concentración de los analitos en la muestra, límites de detección del equipo ICP, naturaleza de los elementos, reactividad frente al agua en condiciones normales y subcríticas, e interacciones con la matriz, son variables que se deben manejar para explicar los distintos rendimientos obtenidos en el proceso de lixiviación.
- La incorporación del tiempo estático al proceso de lixiviación no es significativa en el aumento del rendimiento de la extracción de los analitos, sin embargo, para efectos de reproducibilidad del método, es fundamental la inclusión de esta variable. En un barrido de tiempos estáticos entre 0 y 15 min; la mayor reproducibilidad del método (RSD = 5 %) se produce a 15 minutos.
- La variación de caudal de agua subcrítica acidulada entre 1 y 3 mL/min, no afecta considerablemente el proceso de lixiviación de los analitos en estudio. Un caudal de 2 mL/min fue seleccionado por efectos de la mejor reproducibilidad en los resultados.
- El método de lixiviación con subcrítica acidulada puede ser considerado como un método cuantitativo si al proceso de extracción se le aplica un tiempo dinámico de 30 minutos, obteniéndose rendimientos mínimos entre 73-80 %.

- Si el tiempo de extracción dinámico es disminuido a 15 minutos de extracción, el método propuesto es suficiente para propósitos de screening, considerando una recuperación mínima de los analitos de un 51 %.
- Como primera aproximación, los resultados obtenidos para el proceso de lixiviación de elementos inorgánicos con agua subcrítica acidulada desde una matriz de material particulado MP₁₀, son considerados como satisfactorios, pues al ser escasas las referencias dedicadas al tema, no se tenía una base de información clara con respecto al comportamiento que poseían los analitos frente a las variables que fueron sometidas durante el estudio.
- Adicionalmente, para poder obtener un mayor rendimiento de extracción de cada analito en particular, sería recomendable realizar el análisis de un elemento de forma individual, ya que así se podrían manejar de mejor manera las variables de optimización.
- La utilización del método con agua subcrítica acidulada minimiza los residuos líquidos generados en el laboratorio, favoreciendo el cumplimiento de la Norma de emisión de Riles (D.S. 90/00). Adicionalmente, reduce la exposición a reactivos tóxicos por parte del personal analítico de un laboratorio, y, además, reduce los costos de análisis al reemplazar el uso de solventes orgánicos y ácidos concentrados de alto valor por agua.

- Con la metodología planteada con propósitos de screening, aplicada a los filtros del SESMA, se obtuvieron para zinc, cobre y plomo, valores de concentración dentro del mismo orden de magnitud (entre 1 y 10^{-1} $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aproximadamente) y comportamientos muy similares a través de los cuatro años en estudio.
- La disminución de plomo se debe principalmente a la eliminación de este metal en las gasolinas del país. La disminución de zinc y cobre, se debe principalmente a la baja de concentración del material particulado respirable MP_{10} .
- Para manganeso y cadmio, las concentraciones obtenidas son muy bajas, del orden de 0,01 y 0,001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Por lo que están sujetos a mayores errores de reproducibilidad de los valores obtenidos por SESMA, pues los límites de detección, sobre todo para cadmio, son altos y pueden afectar los resultados entregados por el equipo ICP.
- No fue posible realizar una comparación para arsénico, pues los valores obtenidos por el método de agua subcrítica y los del SESMA, se diferenciaban por dos órdenes de magnitud. Estudios realizados por Ulriksen con respecto a la concentración de arsénico, indican que los valores de entregados por SESMA para la comuna de Cerrillos, pertenecían a localidades de baja influencia industrial, caso que no corresponde precisamente para esta comuna.
- Dentro del mismo análisis realizados, se incluyeron otros elementos que no fueron considerados por SESMA, el 100 % de los elementos analizados, presentan una disminución de concentración durante el período 1997-2000.

- Esta disminución de concentraciones de los elementos en estudio, se debe principalmente a las políticas que se han instaurado para disminuir el material particulado respirable MP_{10} de la ciudad de Santiago (enfocado esencialmente al control de los episodios de contaminación atmosférica a través del PPDA).

Como una propuesta a futuro, el desarrollo de esta técnica puede traer como consecuencia múltiples beneficios en los laboratorios donde sea implementada, tanto en salud, como en lo económico, y lo medioambiental:

- Se reduciría la exposición a reactivos tóxicos por parte del personal analítico de un laboratorio.
- Se generaría una importante reducción de costos de análisis, al reemplazar el uso de solventes orgánicos y ácidos concentrados de alto costo, por agua.
- También se minimizarían los residuos líquidos generados en el laboratorio. Favoreciendo el cumplimiento de la Norma de emisión de Riles (D.S. 90/00).
- Por otro lado, como parte del desarrollo analítico, la implementación de esta técnica otorga beneficios derivados de la mayor rapidez del proceso, tales como una mayor rapidez de generación de información analítica, y un incremento en la frecuencia de análisis, pudiendo procesar más muestras por unidad de tiempo.

Finalmente, más allá de la eficiencia del método analítico propuesto, y de los beneficios en salud, en lo económico y en lo medioambiental; es importante establecer que este acercamiento también tiene un uso potencial, ya sea en la remediación de suelos contaminados como en la descontaminación de residuos sólidos.

6 BIBLIOGRAFÍA

Libros y revistas

- Beer, M., Wood, P. and Weisz. 1997. *J. Cereal Chem.* 74:476.
- Burriel, F. Lucena, F. Arribas, S. y Hernández, J. 2001. *Química Analítica Cualitativa.* 418-710.
- Castellan, G. 1987. *Físicoquímica.* 100-230.
- Chang, R. 1999. *Química.* Editorial Mc Graw Hill. 724-748.
- Cotton, A. y Wilkinson, G. 1995. *Química Inorgánica Avanzada.* Editorial Limusa. 400-1200
- D.S. N° 165/99. DO 02.06.1999. Del Ministerio Secretaría General de la Presidencia. Norma de Emisión para la regulación del contaminante arsénico emitido al aire.
- Fernández Pérez, V., García Ayuso, E., Jiménez Carmona, MM., Luque de Castro, M.D. 2000. New modes of accelerating extraction of metals from coal use microwave assisted soxhlet and continuous subcritical water extraction. 9as jornadas de Análisis Instrumental.
- Fernández, D., Fernández, R. 1997. *Fluidos Supercríticos.* Ciencia Hoy 8:43, 1-10.
- Fernández-Pérez, V., Jiménez-Carmona, M. and Luque de Castro, M.D. 1999a. Continuous extraction with acidified subcritical water of arsenic, selenium and mercury from coal prior to on-line derivatisation-atomic fluorescence detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14:1761-1765.
- Fernández-Pérez, V., Jiménez-Carmona, M., Cabanás-Espejo, J.M. and Luque de Castro, M.D. 1999b. Acidified subcritical water extraction of major ash-forming elements from coal. *Analytica Chimica Acta* 395:113-118.
- Freeman, M. and Harris, 1995. E. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster. *Hazardous Waste Remediation, Innovative Treatment Technologies*, H. (PA), USA.
- Hartonen, K., Meissner, G., Kesälä, T. and Riekkola, M. 2000. *Journal Microcolumn* September. 12:412.
- Hawthorne, S., Yang, Y. and Miller, D. 1994. *Anal. Chem.* 66:2912.
- Hawthorne, S.B., Trembley, S., Moniot, C.L. 2000. Static subcritical water extraction with simultaneous solid-phase extraction for determining polycyclic aromatic hydrocarbons on environmental solid. *Journal of chromatographic A* 886:237-244.
- Kronholm, J. 2002. Utilization of pressurized hot water and supercritical water in the treatment of polluted water and soil. Laboratory of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, University of Helsinki, Helsinki.

- Kubátová, A., Fernández, M., Picklo, M., Gallagher, S., Hawthorne, S. 2002. Initial results on use of subcritical water for extraction and fractionation of organic aerosol from wood smoke and diesel exhaust particulate and application of toxicity test. Energy & Environmental Research Center, University of North Dakota.
- Lagadec, A.J.M., Miller, D.J., Lilke, A.V. 2000. Pilot-scale subcritical water remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticide-contaminated soil. *Environmental Science and Technology* 34:1542-1548
- Prutton, C. y Maron, S. 1944. *Physical Chemistry*. The Macmillan Company. 309-327.
- Richter, P., Romero, R., Sienna, R. 2002. Efficient screening method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles. Application in real samples of Santiago-Chile metropolitan urban area. *Atmospheric Environment* 36:2375-2381.
- Richter, P., Sepúlveda, B., Oliva R., Calderón K., Seguel R. 2003. Screening and determination of pesticides in soil using continuous subcritical water extraction and gas chromatography-mass. *Journal of Chromatography A* 994:169-177.
- SESMA. Agosto 2002. "Caracterización de elementos inorgánicos presentes en el aire de la Región Metropolitana 1997-2000". Laboratorio de Salud Ambiental.
- Ulriksen P. y Cabello A. 1997. "Concentraciones de arsénico en material particulado atmosférico en Chile", proyecto Fondef 2-24, Protección de la Competitividad de los Productos Mineros de Chile: Antecedentes y Criterios para la Regulación del Arsénico, Universidad de Chile, Santiago, Chile.
- US-EPA. Junio 1999. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Compendium Method IO-3.1. Selection, preparation and extraction of filter material. Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. U.S. Cincinnati, OH 45268.
- US-EPA. 1999. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Compendium Method IO-3.2. Determination of metals in ambient particulate matter using atomic absorption (AA) spectroscopy. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development. U.S. Cincinnati, OH 45268.
- US-EPA. Junio 1999. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Compendium Method IO-3.4. Determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy. Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. U.S. Cincinnati, OH 45268.
- US-EPA. Diciembre 1996. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges, and soils.
- US-EPA. Septiembre 1994. Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soil, and oils.

- Valcárcel, M., Cárdenas, S., Gallego, M. 1999. Sample screening systems in analytical chemistry. *Trends in analytical chemistry* 18:11:685-693.
- Williams, J.R. and Clifford, A. 2000. *Supercritical Fluid Methods and Protocols*, Humana Press, Totowa, New Jersey.
- Windal, I., Hawthorne, S. and de Pauw, E. 1999. Organohalogen compounds. 40:591
- Yang, Y., Bowadt., S., Hawthorne, S. and D. J. Miller, D. 1995. *Analytical chemistry* 67:4571.

Páginas web

- Agua como medio de reacción
http://www.sagan-gea.org/hojared_AGUA/paginas/19agua.html [Julio 2003]
- Beysens, D., Phenomena critical-point. A world without gravity. Esa, SP-1251. 227-240, <http://esapub.esrin.esa.it/sp/sp1251/chap2.3.5.pdf> [Noviembre 2002]
- Blaber, M. Phase Diagrams. General chemistry I, A virtual textbook. http://www.missouri.edu/~chemrg/wade4e/21x_destinations_w4.html [Abril 2003]
- Cagniard de Latour, Charles (1777-1859)
<http://www.spaceship-earth.org/OrigLit/Pasteur2.htm> [Julio 2003]
- Ciencia Hoy. Fluidos supercríticos. <http://www.cienciahoy.org/hoy43/index.htm> [Octubre 2002]
- Composición y características de la molécula de agua
http://www.bonatura.com/2.01.16.06_1r.html [Julio 2003]
- Concentración, purificación y filtración. Preparación de la muestra en cromatografía. http://www.lab2000.com/argomenti/Richiesta_n_arretrati.htm [Marzo 2003].
- Diagramas y propiedades termodinámicas. Universidad Nacional de la Rioja. <http://www.unlar.edu.ar> [Octubre 2002]
- Estructura del agua
[http://www.arrakis.es/~lluengo/"](http://www.arrakis.es/~lluengo/) \l "GlossFunciones [Julio 2003]
- Express separations Ltd. Introduction to supercritical fluids.
<http://www.expsep.co.uk/SCF.html> [Octubre 2002]
- Express separations Ltd. Introduction to superheated water.
<http://www.expsep.co.uk/SHW.html> [Octubre 2002]
- Fernández Pérez, García-Ayuso, E., Jiménez-Carmona, M.M. and Luque de Castro, MD. New modes of accelerating extraction of metals from coal use of assisted soxhlet and continuous subcritical water extraction.. *Analytical Chemistry Division, Faculty of Sciences, University of Córdoba. E-14004 Córdoba, Spain.*
http://www.eurojai.com/jai99/resumenes/css/resumenes_280.htm [Abril, 2003]
- FRTR, Remediation Technologies screening matrix and reference guide, version 4.0. http://www.frtr.gov/matrix2/section2/2_8_1.html [Julio 2003]

- Hydrothermal Geochemistry. Properties of water. Chemistry Review. January 2003. http://unr.edu/homepage/arehart/Courses/713/03_Water.pdf [Junio 2003].
- Identificación de sustancias
<http://www.udec.cl/sqrt/fich/BARIO.html> [Agosto, 2003]
- Kronholm J., Utilization of pressurized hot water and supercritical water in the treatment of polluted water and soil.
<http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/kemia/vk/kronholm/utilizat.pdf> [Mayo 2003]
- Lamm, L. Subcritical water extraction coupled with subcritical water chromatography. East Carolina University. <http://www.ecu.edu/chem/lamm.html> [Julio 2003]
- North Dakota Water. The water primer.
<http://www.swc.state.nd.us/Education/waterprimer/Apr2001.pdf>. [October 1999]
- Selected by Science Educations. Water structure and behaviour.
<http://www.sbu.ac.uk/water/index.html> [Abril 2003]
- SESMA. Caracterización de elementos inorgánicos presentes en el aire de la Región Metropolitana 1997-2000.
<http://www.sesma.cl/sitio/download/destacamos/Estudioinorganicosenaire.pdf> [Agosto 2002]
- Tabla periódica
http://www.lenntech.com/_vti_bin/shtml.dll/search.htm [Agosto, 2003]
- The phase diagram of water.
<http://www.chemistrycoach.com/home.htm#menu> [Abril 2003]
- Triple point of water.
http://www.sv.vt.edu/classes/MSE2094_Notebook/96classproj/proj.html [Abril 2003]
- Water data.
<http://www.chem.skku.ac.kr/~wkpark/tutor/mirror/www.martin.chaplin.btinternet.co.uk/index.html> [Abril 2003]

ANEXO A. Características y propiedades de los elementos inorgánicos tratados.

A continuación se mencionarán algunas de las propiedades y características más importantes de los elementos inorgánicos tratados, enfocados principalmente a sus orígenes, aplicaciones, efectos ambientales y efectos sobre la salud de las personas.

a) Aluminio (Al)

Elemento metálico, número atómico 13, peso atómico 26.98, que pertenece al grupo IIIA del sistema periódico. El aluminio es el elemento metálico más abundante en la Tierra, pero nunca se encuentra en forma libre en la naturaleza. Se halla ampliamente distribuido en las plantas y en casi todas las rocas, sobre todo en las ígneas, que contienen aluminio en forma de minerales de aluminio-silicato. El aluminio puro es de color blanco-plateado, blando y flexible, tiene poca resistencia mecánica, pero puede formar aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y adquirir varias propiedades útiles. Por sus propiedades físicas, químicas y metalúrgicas, este metal se ha convertido en el metal no ferroso de mayor uso. El aluminio se usa a menudo en utensilios y artículos de cocina, envases, y en materiales de construcción. También se usa en pinturas y fuegos artificiales; en la producción de vidrio, y en productos de consumo tales como antiácidos, astringentes, aditivos para comidas, y desodorantes.

Cuando el aluminio ingresa al ambiente se adhiere a partículas en el aire. Dependiendo de las características del agua, se puede disolver en lagos, arroyos y ríos. Las lluvias ácidas pueden disolver el aluminio del suelo y las rocas, pudiendo ser incorporado por algunas plantas desde el suelo. El ingreso de aluminio al ser humano puede tener lugar a través de la comida, por respiración y por contacto en la piel.

La toma de concentraciones significantes de aluminio puede causar un efecto serio en la salud, como daño al sistema nervioso central, demencia, pérdida de la memoria, apatía, temblores severos, problemas en riñones etc. En ciertos ambientes de trabajo extremos, como minas o fábricas de aplicación de aluminio, puede significar un alto riesgo para las personas que allí trabajan, pudiendo ocasionar fibrosis pulmonar. La EPA no ha clasificado al aluminio con relación a su carcinogenicidad. La OSHA (Administración de Salud y Seguridad Ocupacional de Estados Unidos) establece que la concentración permitida en el ambiente para polvo de aluminio metálico es de 10 mg/m^3 durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas semanales; para humos de soldadura 5 mg/m^3 , y para sales solubles y compuestos alquílicos 2 mg/m^3 . Para evitar problemas de sabor y olor, la EPA recomienda que la concentración de aluminio en el agua potable no sobrepase los 0,2 ppm (Lenntech, 2003).

b) Antimonio (Sb)

Elemento perteneciente a la familia de los metaloides, su peso atómico es de 121,76 y pertenece al grupo VA del sistema periódico.

El antimonio es un metal de color blanco plateado que se encuentra en la corteza terrestre. No se usa por sí solo porque es muy quebradizo; pero cuando se combina en aleaciones es usado en baterías de automóviles, soldadura, láminas y cañerías metálicas, rodamientos, moldes de fundición y peltre.

El óxido de antimonio se añade a tejidos y plásticos para darles resistencia al fuego. También se usa en pinturas, cerámicas y fuegos artificiales, y como esmalte para plásticos, metal y vidrio.

Este metaloide es liberado al medio ambiente desde fuentes naturales e industriales.

Puede permanecer en el aire adherido a partículas muy pequeñas por muchos días. La mayoría del antimonio en el aire se deposita en el suelo, en donde se adhiere firmemente a partículas que contienen hierro, manganeso o aluminio. La población general está expuesta diariamente a bajos niveles de esta sustancia principalmente en los alimentos, agua potable y aire. Se puede encontrar antimonio tanto en aire, suelo y agua cerca de industrias que lo procesan o lo liberan, tales como fundiciones, plantas donde se quema carbón, y donde se incinera basura. Trabajadores en industrias que procesan o usan minerales de antimonio pueden estar expuestos a concentraciones más altas.

La exposición a altos niveles de antimonio puede producir una variedad de efectos perjudiciales para la salud, tales como irritación de ojos y pulmones, puede causar trastornos del corazón, dolor de estómago, diarrea, vómitos y úlceras estomacales. El antimonio puede irritar la piel si no se remueve prontamente. Sin embargo, puede tener efectos beneficiosos cuando se usa por razones médicas. Se ha usado en medicina para tratar gente infectada con parásitos.

No hay estudios disponibles en seres humanos, por lo tanto no se sabe si el antimonio produce cáncer. La OSHA ha establecido un límite máximo en el trabajo de 0,5 mg/m³ de antimonio durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas semanales. La EPA permite una concentración de 0,006 ppm en agua potable (Lenntech, 2003).

c) Arsénico (As)

El arsénico se encuentra en la naturaleza en bajos niveles, principalmente unido a elementos como oxígeno, cloro y azufre, recibiendo el nombre de compuestos de arsénico inorgánicos. Los compuestos de arsénico orgánicos provienen de plantas y animales que resultan de la combinación de carbón e hidrógeno.

Químicamente, el arsénico se encuentra entre los metales y los no metales (metaloideos), el número atómico es 33 y su masa atómica 74,92. Se encuentra en el grupo VA del sistema periódico junto con nitrógeno, fósforo, antimonio y bismuto. Se utiliza principalmente en la fabricación de vidrio, como insecticida y como preservante de maderas.

La fuente principal de arsénico natural es la actividad volcánica. Las mayores fuentes de arsénico antropogénico están relacionadas a la fundición de metales, la combustión (especialmente de carbón tipo lignito) y el uso de pesticidas. Chile posee ricas tierras en arsénico, aportando, además, con una emisión antropogénica considerable a la atmósfera causada por la fundición de cobre y otros metales.

Cuando se introduce al medioambiente el arsénico no se evapora, la mayoría de sus compuestos asociados se disuelven en el agua, también se difunde en el aire cuando el material contaminado se quema, o bien, se deposita desde el aire al suelo; además, no se destruye pero puede cambiar su forma química. Los pescados y mariscos acumulan arsénico orgánico en su tejido, pero no es tóxico (bioacumulación).

La exposición de arsénico al ser humano puede ocurrir por respiración de humos de quema de maderas, por respiración del aire del lugar de trabajo en aserraderos y fábricas que trabajan con arsénico, ingestión de aire, suelo o agua en sitios de desechos industriales, o por la ingestión de aire, suelo o agua de áreas cercanas a lugares naturalmente altos en arsénico. El arsénico inorgánico es más venenoso que el orgánico para el ser humano. Es carcinógeno. Altos niveles (60 ppm) de arsénico inorgánico en alimentos o en agua puede ser fatal. La inspiración de arsénico inorgánico aumenta el riesgo de cáncer al pulmón.

La ingestión aumenta el riesgo de cáncer a la piel, tumores a la vejiga, riñón, hígado y pulmón. Por su parte, la EPA ha limitado la cantidad de arsénico que las industrias pueden liberar, ha restringido su uso en pesticidas y ha impuesto un límite de 0,05 ppm para el arsénico en agua potable. Asimismo, la OSHA estableció una máxima exposición permisible para el aire del lugar de trabajo de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. No existe normativa para las concentraciones de arsénico en aire ambiental en Chile, pero se está atento a las recomendaciones de la OMS, la cual establece una UR (unidad de riesgo) de $1,5 \times 10^{-3} (\text{ug}/\text{m}^3)^{-1}$, lo que de acuerdo a este parámetro, a un valor guía de $6,6 \text{ ng}/\text{m}^3$ el riesgo de un caso adicional es de 1:100.000. En otras palabras, si se estuviese expuesto durante 70 años, las 24 horas del día a la concentración del valor guía, se tendría 1 caso adicional de cáncer atribuible a la acción del arsénico en el aire por cada 100.000 habitantes (SESMA 2002).

d) Bario (Ba)

Elemento perteneciente a la familia de los metales alcalinotérreos, su peso atómico es de 137,33 y pertenece al grupo IIA del sistema periódico.

El bario es un metal de color blanco plateado que se encuentra en la naturaleza. Se encuentra combinado con otras sustancias químicas tales como azufre, carbono y oxígeno. Los compuestos de bario son usados por las industrias del petróleo y del gas natural para fabricar taladros especiales. También se usan para hacer pinturas, ladrillos, baldosas, vidrios y caucho. El sulfato de bario se usa en ciertos exámenes médicos y para tomar rayos-X del estómago.

El bario entra al aire durante la extracción, purificación y producción de compuestos de bario, y al quemar carbón y petróleo.

Algunos compuestos de bario se disuelven fácilmente en el agua y se encuentran en lagos, ríos y arroyos. También se encuentran bajos niveles de bario en la mayoría de los suelos y en los alimentos.

La exposición al bario se produce de las comidas y en menor proporción a través del agua. También se está expuesto respirando aire con niveles más altos de bario si se trabaja en industrias que producen o usan compuestos de bario, tomando agua proveniente de fuentes naturales o respirando aire cerca de plantas que minan o procesan la sustancia.

Los efectos del bario sobre la salud dependen de la solubilidad del compuesto en agua. Los compuestos de bario que no son solubles en agua generalmente son menos dañinos y se usan a menudo en medicina. Aquellos compuestos de bario que se disuelven fácilmente en agua pueden causar efectos adversos en seres humanos.

Ingerir altos niveles de esta sustancia puede producir dificultad para respirar, aumento de la presión sanguínea, alteraciones en el ritmo del corazón, irritación del estómago, edema cerebral, debilidad muscular, daño del hígado, riñón, corazón y el bazo. El bario no se ha clasificado en cuanto a su carcinogenicidad en seres humanos.

La EPA permite una concentración de 2 ppm en agua potable. La OSHA permite una concentración en el trabajo de $0,5 \text{ mg/m}^3$ de compuestos solubles de bario durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas semanales.

El límite de exposición a polvo de sulfato de bario en el aire establecido por OSHA es $5\text{-}15 \text{ mg/m}^3$ (Lenntech, 2003).

e) Boro (B)

El boro es un metaloide del grupo IIIA con peso atómico de 10,81. A menudo se encuentra combinado con otras sustancias formando compuestos llamados boratos, entre los más comunes están el ácido bórico, las sales de boratos y el óxido de boro.

Los boratos se usan principalmente para producir vidrio. También se usan en retardadores de llamas, curtido de cueros, cosméticos, materiales de fotografía, jabones y productos para el aseo y en combustibles de alta energía. El boro es liberado al medio ambiente desde fuentes naturales tales como los océanos, volcanes y vapores geotérmicos. No hay ninguna información acerca del tiempo que el boro permanece en el aire, la tierra o el agua. No parece acumularse en peces o en otros organismos acuáticos. Se acumula en plantas y se encuentra en alimentos, principalmente en frutas y hortalizas. Las mayores exposiciones de boro se pueden encontrar en aquellas personas que trabajan en minas de bórax y plantas industriales que purifican bórax y en lugares donde se produce ácido bórico. Existe poca información acerca de los efectos de la exposición prolongada al boro sobre la salud. La mayoría de los estudios son de exposiciones breves. Respirar niveles moderados de boro puede producir irritación de la nariz, la garganta y los ojos. En hombres expuestos al boro por largo tiempo se observó una disminución del número de espermatozoides. Ingerir grandes cantidades de boro durante un período breve puede dañar el estómago, los intestinos, el hígado, los riñones y el cerebro. No se ha clasificado al boro como un potencial agente carcinógeno. La OSHA ha establecido un límite de exposición en el trabajo para polvo de óxido de boro de 15 mg/m^3 durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas semanales (Lenntech, 2003).

f) Cadmio (Cd)

El cadmio es un elemento natural metálico del grupo IIB, componente de la corteza terrestre y presente en todo el ambiente. Se encuentra naturalmente como un mineral con otros elementos como oxígeno o cloruros. Sus aplicaciones industriales fueron desarrolladas durante la primera mitad del siglo XX, basado en sus características químicas y físicas. La presencia natural del cadmio en el ambiente resulta principalmente de fenómenos graduales como erosión de rocas y abrasión, y de ocurrencias singulares como erupciones volcánicas. El cadmio ingresa al aire a partir de la extracción minera, actividades industriales y desechos domiciliarios.

Las partículas de cadmio pueden viajar largas distancias antes de depositarse, se une fuertemente al suelo, y no se degrada en el ambiente, pero puede cambiar de forma química.

La principal vía de exposición humana al cadmio es a través de la respiración en lugares de trabajo contaminados (manufacturas de baterías, soldaduras de metal). Una importante vía de exposición es el aspirar el humo del cigarrillo, como también la aspiración de aire contaminado cerca de incineradores de combustibles fósiles o vertederos municipales. La inhalación de altos niveles de cadmio causa severo daño en los pulmones y puede causar la muerte. La exposición a largo plazo de bajos niveles de cadmio en el aire, alimentos y agua lleva a una concentración de cadmio en los riñones causando falla renal. Produce también daño pulmonar y fragilidad ósea.

No existe normativa para las concentraciones de Cadmio en aire ambiental en Chile, pero se está atento a las recomendaciones de la OMS, la cual lo señala como un agente carcinogénico.

Se ha establecido un valor guía de $5 \text{ ng/m}^3 \text{ N}$ (promedio anual), lo que de acuerdo a este parámetro, a esa concentración, el riesgo de un caso adicional de enfermedad es de 1:1.000.000, en otras palabras si se estuviese expuestos durante 70 años, las 24 horas del día a la concentración del valor guía señalado, se tendría 1 caso adicional de enfermedad atribuible a la acción del cadmio por cada 1.000.000 habitantes (SESMA 2002).

g) Cobre (Cu)

El cobre es un metal de transición del grupo IB, posee un peso atómico de 63,55. Es estable en sus formas monovalentes, divalentes y en su estado metálico. Se encuentra en estado natural y combinado en minerales como la calcopirita (CuFeS_2). Los compuestos de cobre más comunes incluyen a cloruros, nitratos y óxidos de cobre. El metal es de color café rojizo y se obtiene por tostado del mineral para dar CuS_2 y luego el cobre metálico. El cobre está presente en la atmósfera proveniente de la dispersión de material geológico particulado y material particulado por emisiones de chimeneas. El cobre atmosférico es removido por deposición seca, lluvia y nieve.

La principal vía de exposición humana al cobre es ocupacional, en fundiciones de cobre y aleaciones. Para la población en general, el cobre atmosférico es casi irrelevante frente al cobre que se encuentra en alimentos y aguas. Sin embargo, al ser un micronutriente necesario para la salud humana, el organismo regula el contenido de cobre y sólo en casos de exposiciones agudas se observa efecto en la salud. La dosis letal aguda para adultos se encuentra en valores sobre 4 mg de cobre(II) por kilogramo de peso. Bajo estos valores se observa sangramiento gastrointestinal, hematuria, hemólisis, intravascular, oliguria, metahemoglobinemia, falla renal aguda.

Además, se observa los síntomas típicos de envenenamiento por alimentos, es decir, dolor de cabeza, náusea, vómitos y diarrea.

No hay información que indique que el cobre y sus sales sean carcinogénicos. Tampoco existen recomendaciones sanitario ambientales por parte de la OMS, donde no se le asocia ni se sospecha de su participación en la generación de algún tipo de cáncer (SESMA 2002).

h) Hierro (Fe)

Elemento químico, número atómico 26 y peso atómico 55.85. El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5%). Es un metal maleable, tenaz, de color gris plateado y magnético. Los dos minerales principales son la hematita, Fe_2O_3 , y la limonita, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El hierro se encuentra en muchos otros minerales y está presente en las aguas freáticas y en la hemoglobina roja de la sangre.

El uso más extenso del hierro es para la obtención de aceros estructurales; también se producen grandes cantidades de hierro fundido y de hierro forjado. Entre otros usos del hierro y de sus compuestos se tienen la fabricación de imanes, tintes y abrasivos.

Este metal es un buen agente reductor y, dependiendo de las condiciones, puede oxidarse hasta el estado 2^+ , 3^+ , o 6^+ . Por lo común, los compuestos ferrosos son de color amarillo claro hasta café verdoso oscuro; el ion hidratado $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, que se encuentra en muchos compuestos y en solución, es verde claro. Este ion presenta poca tendencia a formar complejos de coordinación, excepto con reactivos fuertes, como el ion cianuro, las poliaminas y las porfirinas. El ion férrico, por razón de su alta carga (3^+) y su tamaño pequeño, tiene una fuerte tendencia a capturar aniones.

El ion hidratado $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, que se encuentra en solución, se combina con OH^- , F^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , N_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y otros aniones para formar complejos de coordinación. Un aspecto interesante de la química del hierro es el arreglo de los compuestos con enlaces al carbono. La cementita, Fe_3C , es un componente del acero. Los complejos con cianuro, tanto del ion ferroso como del férrico, son muy estables y no son intensamente magnéticos, en contraposición a la mayor parte de los complejos de coordinación del hierro.

La carencia de niveles suficientes de hierro da lugar a la anemia ferropénica. Entre sus síntomas están fatiga, palidez, dolor de cabeza, debilidad, problemas gástricos, irritabilidad, depresión y dolor en las extremidades. Un nivel elevado de hierro puede ser muy perjudicial para la salud. Entre sus posibles efectos se encuentran náuseas, mareos, diarrea, deterioro del hígado, corazón y páncreas, y en última instancia la muerte (Lenntech, 2003).

i) Magnesio (Mg)

Elemento metálico del grupo IIA del sistema periódico, de peso atómico 24,31. El magnesio es blanco plateado y muy ligero. Se conoce desde hace mucho tiempo como el metal estructural más ligero en la industria, debido a su bajo peso y capacidad para formar aleaciones mecánicamente resistentes. Con una densidad de sólo dos tercios de la del aluminio, tiene incontables aplicaciones en casos en donde el ahorro de peso es de importancia. También tiene muchas propiedades químicas y metalúrgicas deseables que lo hacen apropiado en una gran variedad de aplicaciones no estructurales.

Es muy abundante en la naturaleza, y se halla en cantidades importantes en muchos minerales rocosos, como la dolomita, magnesita, olivina y serpentina.

Además, se encuentra en el agua de mar, salmueras subterráneas y lechos salinos. Es el tercer metal estructural más abundante en la corteza terrestre, superado solamente por el aluminio y el hierro.

El magnesio es químicamente muy activo, desplaza al hidrógeno del agua en ebullición y un gran número de metales se puede preparar por reducción térmica de sus sales y óxidos con magnesio. Se combina con la mayor parte de los no metales y prácticamente con todos los ácidos. Utilizado como catalizador, el magnesio sirve para promover reacciones orgánicas de condensación, reducción, adición y deshalogenación. Los principales ingredientes de aleaciones son: aluminio, manganeso, zirconio, zinc, metales de tierras raras y torio.

Se afirma que la mayor parte de las enfermedades como artrosis, arterosclerosis, problemas cardiovasculares, hipertensión arterial, trombosis, espasmos coronarios y cerebrales, diabetes, litiasis renal, problemas digestivos, infecciones, alergia, cáncer, etc, así como la de los animales, proceden de una deficiencia de magnesio en la alimentación (Lenntech, 2003).

j) Manganeso (Mn)

El manganeso es un elemento natural del medio ambiente, que se encuentra en las rocas, el suelo, el agua y los alimentos, por lo que todos los seres vivos están expuestos al manganeso y es un componente normal del organismo. La vía de exposición más importante para el ser humano suelen ser los alimentos. El manganeso se libera en el aire fundamentalmente como material particulado, y el destino final y el transporte de las partículas dependen de su tamaño y densidad y de la velocidad y la dirección del viento. Algunos compuestos de manganeso son muy solubles en agua, de manera que se puede producir una exposición importante por el consumo de agua de bebida contaminada.

El manganeso del agua superficial se puede oxidar o adsorber en las partículas del sedimento y depositarse en el fondo. El del suelo, puede pasar como material particulado al aire o al agua, y los compuestos solubles de manganeso pueden sufrir un proceso de lixiviación a partir del suelo. Recientemente se ha obtenido un valor guía de $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de manganeso. La exposición a la población general puede estar expuesta al manganeso liberado en el aire por la combustión de la gasolina sin plomo que contiene el compuesto orgánico de manganeso, metilciclopentadienilo-manganeso tricarbonilo (MMT) como ingrediente antidetonante. Algunas personas pueden estar expuestas a un exceso de manganeso en el agua potable, por ejemplo cuando se filtra al agua de los pozos manganeso de las baterías o de plaguicidas.. En general, los datos disponibles indican que la exposición a un exceso de manganeso durante 14 días o menos (aguda) o hasta un año (intermedia) tiene efectos en el sistema respiratorio y en el sistema nervioso, con un efecto escaso o nulo en otros órganos. No existe normativa para las concentraciones de manganeso en aire ambiental en Chile, pero se está atento a las recomendaciones de la OMS (valor guía de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio anual); donde no lo señala como un agente carcinogénico (SESMA 2002).

k) Molibdeno (Mo)

Elemento de transición con peso atómico 95,94 del grupo VIB. Metal gris plateado con una densidad de $10,2 \text{ g}/\text{cm}^3$, se funde a 2610°C . El molibdeno se encuentra en muchas partes del mundo, pero pocos depósitos son lo suficientemente ricos para garantizar la recuperación de los costos.

La mayor parte del molibdeno proviene de minas donde su recuperación es el objetivo primario de la operación. El restante se obtiene como un subproducto de ciertas operaciones del beneficio del cobre.

El molibdeno forma compuestos en los cuales presenta estados de oxidación, 0, 2⁺, 3⁺, 4⁺, 5⁺, 6⁺. No se ha observado como catión ionizable, pero se conocen especies catiónicas como el molibdenilo. La química del molibdeno es extremadamente compleja y, con excepción de los halogenuros y calcogenuros, son muy pocos los compuestos simples conocidos. El dióxido y el trióxido de molibdeno son los óxidos más comunes y estables; otros óxidos descritos son metaestables y, en lo esencial, son especies de laboratorio.

Se pueden formar molibdatos poliméricos o isopolimolibdatos por la acidificación de una solución de molibdato o, en algunos casos, al calentar los molibdatos normales. El peróxido de hidrógeno reacciona con varios molibdatos para formar una serie de compuestos peroxianiónicos. Otro grupo de compuestos del molibdeno son los heteropolielectrólitos, con mucho una familia fundamental de sales y ácidos libres: cada miembro contiene un anión complejo y de alto peso molecular. La emisión de estos contaminantes ha causado daños a la salud, principalmente enfermedades respiratorias, y al medio ambiente, afectando a los cultivos y al ganado. También se sabe que el trióxido de molibdeno tiene efectos tóxicos generales, y que el sulfuro de molibdeno puede causar daños al hígado y al riñón, y tener efectos carcinogénicos y teratogénicos (Lenntech, 2003).

l) Plomo (Pb)

El plomo es un metal gris azulado natural que se encuentra en cantidades pequeñas en la corteza de la Tierra. La mayor parte proviene de actividades humanas como minería, fabricación y quema de combustibles fósiles.

La principal vía de exposición al plomo es la ocupacional por inhalación de polvo y vapores portadores de plomo, siendo las principales fuentes de exposición las fábricas de baterías, las fundiciones de plomo, el desguace de los buques, las fábricas de pinturas, los talleres, la actividad de soldadores y las estaciones gasolineras que expenden gasolina plomada. Es importante destacar que a fines de marzo de 2001, la Empresa Nacional del Petróleo (Enap) eliminó el plomo de la gasolina. En individuos no expuestos ocupacionalmente a plomo, la principal fuente de contaminación ha sido las emanaciones de vehículos, productos de la combustión de gasolina que contiene tetraetilo de plomo como antidetonante. Cuando se libera al aire desde industrias o por quema de combustibles fósiles, permanece por aproximadamente 10 días y luego las partículas caen al suelo. El plomo no se moviliza desde el suelo al agua subterránea o potable a menos que el agua este acidificada o blanda.

En el caso de compuestos orgánicos de plomo, la principal vía de absorción es la piel, mientras que los compuestos inorgánicos son absorbidos principalmente a través de los tractos respiratorios y gastrointestinal, siendo esta última vía la principal en personas no expuestas ocupacionalmente. En el cuerpo humano, el plomo inorgánico no es metabolizado, pero es absorbido directamente, distribuido y excretado. El plomo inhalado depositado en el tracto respiratorio bajo es completamente absorbido.

Los efectos tóxicos de plomo se producen principalmente sobre tres órganos blancos, siendo estos las células eritroides de la médula ósea, los riñones y el sistema nervioso. Se ha establecido que el plomo es transportado en el humano a través de la membrana del glóbulo rojo.

El plomo induce dos tipos de anemia: envenenamiento agudo con plomo se asocia a anemia hemolítica y envenenamiento crónico induce a anemia por interferencia con la eritropoiesis y por disminución de la sobrevivencia de la célula roja. Los efectos en el sistema nervioso central son probablemente los más serios, siendo los niños más sensibles a estos efectos que se manifiestan con encefalopatías, hiperactividad o agresividad, síntomas observados en concentraciones de sangre venosa de 10-30 mg/dl. Se ha observado hipoacusia particularmente con altas frecuencias al aumentar los niveles de plomo en sangre, lo que puede contribuir a la discapacidad aparente de aprendizaje.

La insuficiencia renal crónica inducida por plomo se manifiesta por la aparición de gota, con disminución selectiva en la excreción fraccional de ácido úrico. Existe evidencia que se producen efectos testiculares como conteo de espermatozoides reducidos y motilidad disminuida por exposición crónica a plomo. Se ha recomendado que el plomo sea considerado como un probable carcinógeno humano. CONAMA (2001) define el nivel de calidad primaria anual para plomo en el aire en $0,5 \text{ mg/m}^3 \text{ N}$ como concentración anual. La OMS ha definido al plomo como un contaminante del aire "clásico", entrando en la misma categoría del CO , O_3 , SO_x y NO_x (SESMA 2002).

m) Selenio (Se)

El selenio es un elemento mineral natural, ampliamente distribuido en la naturaleza en la mayoría de las rocas y suelos. En forma pura, existe como cristales hexagonales gris metálicos a negros, pero en la naturaleza generalmente está combinado con minerales de sulfuro o con minerales de plata, cobre, plomo y níquel. La mayor parte del selenio que se procesa es usado en la industria electrónica.

Pero también es usado como suplemento nutritivo; en la industria del vidrio; como componente de pigmentos en plásticos, pinturas, esmaltes, tinturas y caucho; en la preparación de medicamentos; como aditivo nutricional en alimentos para aves de corral y el ganado; en formulaciones de pesticidas; en la producción de caucho; como ingrediente en champús contra la caspa; y como componente de fungicidas. El selenio radioactivo es usado en medicina de diagnóstico.

La población general está expuesta a niveles muy bajos de selenio en el aire, los alimentos, y el agua; excepto aquellos que viven o trabajan cerca de industrias donde el selenio se produce, procesa o se convierte en productos comerciales, en que pueden estar expuestos a niveles más altos de selenio en el aire.

El selenio tiene efectos tanto beneficiosos como perjudiciales. El selenio es necesario en bajas dosis para mantener una buena salud. Sin embargo, la exposición a altos niveles puede producir náusea, vómitos y diarrea. La exposición crónica a altas concentraciones de compuestos de selenio puede producir una enfermedad llamada selenosis. Los signos principales son pérdida del cabello, uñas quebradizas y anormalidades neurológicas.

Los estudios en animales de laboratorio y en seres humanos demuestran que la mayoría de los compuestos de selenio probablemente no producen cáncer, excepto el sulfuro de selenio, que es probablemente carcinogénica en seres humanos (EPA). La OSHA establece un límite de 0,2 mg/m³ de selenio en el trabajo durante una jornada de 8 horas diarias (Lenntech 2003).

n) Zinc (Zn)

El zinc metálico no se encuentra de forma natural en el medio ambiente. Está presente sólo en estado divalente como Zn (II).

El zinc es un elemento de transición y puede formar complejos con diversos ligandos orgánicos. En la naturaleza no existen compuestos organometálicos de zinc. La mayoría de las rocas y muchos minerales contienen zinc en cantidades variables. Desde el punto de vista comercial, la esfalerita (ZnS) es el mineral más importante y la fuente principal del metal para la industria del zinc. El zinc se utiliza ampliamente como revestimiento protector de otros metales, en la fundición de color y en la industria de la construcción, así como para aleaciones, baterías, aplicaciones dentales y domésticas. Las aportaciones naturales al aire se deben fundamentalmente a emisiones ígneas y a incendios forestales. Las principales fuentes antropogénicas de zinc son la extracción, las instalaciones de producción de zinc, la producción de hierro y acero, la corrosión de estructuras galvanizadas, la combustión de carbón y otros combustibles, la eliminación e incineración de desechos y el uso de fertilizantes y plaguicidas con zinc, por lo que la principal vía de exposición es la ocupacional. El zinc se encuentra en la atmósfera fundamentalmente unido a partículas de aerosol. El tamaño de la partícula depende de la fuente de emisión del zinc. Una proporción importante del zinc que se libera en los procesos industriales se adsorbe sobre partículas suficientemente pequeñas para quedar en la gama respirable. El zinc se elimina de la atmósfera mediante deposición seca y húmeda.

Los efectos en la salud humana asociados con la deficiencia de zinc son numerosos y entre ellos figuran cambios neurosensoriales, oligospermia, alteración de las funciones neurosicológicas, retraso del crecimiento, retraso de la cicatrización de las heridas, trastornos inmunitarios y dermatitis.

La exposición ocupacional al material particulado fino que se forma cuando se volatilizan ciertos metales, entre ellos el zinc, puede provocar una enfermedad aguda denominada "fiebre de los fundidores", caracterizada, por ejemplo, por fiebre, escalofríos, disnea, náuseas y fatiga. No existen antecedentes que indiquen que el zinc sea causante de cáncer. No existe normativa para las concentraciones de zinc en aire ambiental en Chile, ni tampoco existen recomendaciones sanitario ambientales por parte de la OMS (SESMA 2002).